

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-346163

(43)Date of publication of application : 09.12.2004

(51)Int.Cl.

C08G 61/10

C07C309/75

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2003-143904

(71)Applicant : JSR CORP

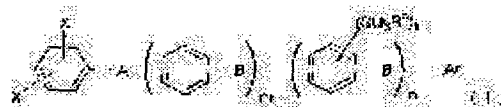
(22)Date of filing : 21.05.2003

(72)Inventor : YAMAKAWA YOSHITAKA
KADOTA TOSHIKI
ROZHANSKI IGOR
GOTO KOHEI**(54) NEW AROMATIC SULFONIC ACID ESTER DERIVATIVE, POLYARYLENE, SULFO-CONTAINING POLYARYLENE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND SOLID POLYELECTROLYTE AND PROTON CONDUCTIVE MEMBRANE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for safely producing a sulfo-containing polyarylene through easily controlling the introducing amount and position of sulfo groups into the original polymer, to provide the sulfo-containing polyarylene, to provide a polyarylene and an aromatic sulfonic acid ester derivative to be suitably used in the production method, and to provide a solid polymer electrolyte and a proton conductive membrane each comprising the the sulfo-containing polyarylene.

SOLUTION: The aromatic sulfonic acid ester derivative is represented by the formula(1) [wherein, X is a halogen atom except fluorine atom, -OSO₃CH₃ or -OSO₃CF₃; A and B are each a bivalent organic group; Ra is a 4-20C hydrocarbon group; Ar is an aromatic group having the substituent:-SO₃Rb(Rb is a 4-20C hydrocarbon group); m and n are each 0-10, (m+n)≥1; and k is 1-4]. The method for producing the sulfo-containing polyarylene comprises carrying out a coupling polymerization of aromatic compound(s) including at least the derivative of the formula(1) to form the polyarylene, which is then hydrolyzed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

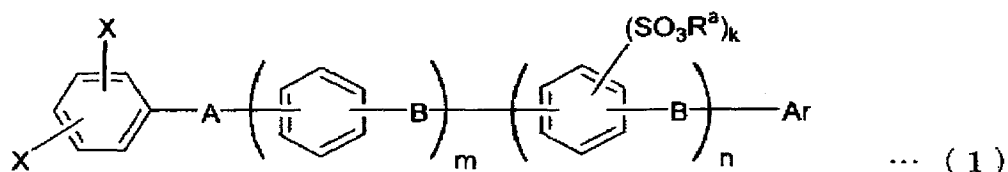
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

Aromatic series sulfonate derivative characterized by what is expressed with the following general formula (1);

[Formula 1]



(X shows among a formula the atom or radical chosen from the halogen atom except a fluorine, $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$, and $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$.) A shows a divalent organic radical, B shows a divalent organic radical or direct coupling, Ra shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20, and Ar is $-\text{SO}_3\text{Rb}$ (however, Rb shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20.). The aromatic series radical which has the substituent expressed (however, in the case of $n = 0$, Ar shows a phenyl group.) it is shown, m shows the integer of 0-10, n shows the integer of 0-10, it is $m+n \geq 1$ and k shows the integer of 1-4. .

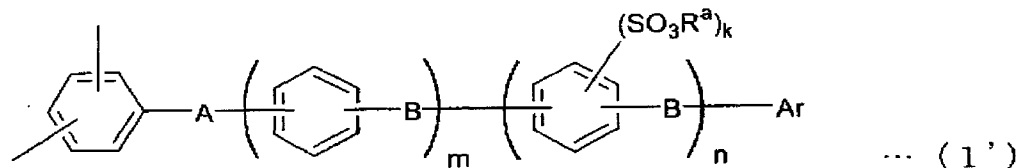
[Claim 2]

The aromatic series sulfonate derivative according to claim 1 characterized by for A in the above-mentioned general formula (1) being an electronic suction nature machine, and B being an electron donative group.

[Claim 3]

Poly arylene characterized by including the repeat configuration unit which consists of a repeat configuration unit drawn from an aromatic compound, and is expressed with the following general formula (1') at least;

[Formula 2]

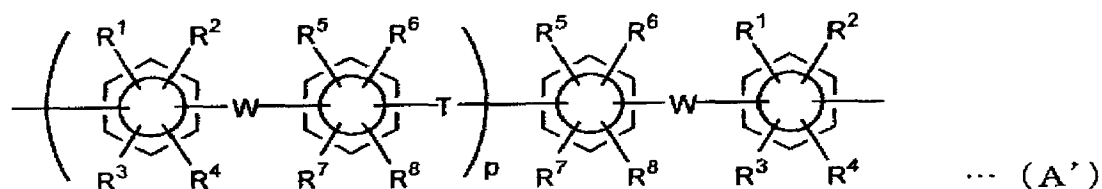


(A shows a divalent organic radical among a formula, and B shows a divalent organic radical or direct coupling.) Ra shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20, and Ar is $-\text{SO}_3\text{Rb}$ (however, Rb shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20.). The aromatic series radical which has the substituent expressed (however, in the case of $n = 0$, Ar shows a phenyl group.) It is shown, and m shows the integer of 0-10, n shows the integer of 0-10, and it is $m+n \geq 1$. k shows the integer of 1-4. .

[Claim 4]

Poly arylene according to claim 3 characterized by consisting of 0.5-100 mol % of repeat configuration units expressed with the above-mentioned general formula (1'), and 0-99.5 mol % of repeat configuration units expressed with the following general formula (A');

[Formula 3]



(Among the formula, even if R1-R8 are mutually the same, you may differ, and at least one sort of atoms or the radical chosen from the group which consists of a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, a fluorine permutation alkyl group, an allyl group, and an aryl group is shown, W shows a divalent electronic suction nature machine, T shows a divalent organic radical, and p shows 0 or a positive integer.)

[Claim 5]

Poly aryene which has the sulfonic group characterized by hydrolyzing the poly aryene according to claim 3 or 4, and being obtained.

[Claim 6]

The manufacture approach of the poly aryene which has the sulfonic group characterized by carrying out the coupling polymerization of the aromatic compound which contains an aromatic series sulfonate derivative according to claim 1 at least, and hydrolyzing the obtained poly aryene.

[Claim 7]

The solid polymer electrolyte characterized by consisting of poly aryene which has a sulfonic group according to claim 5.

[Claim 8]

Proton conduction film for fuel cells characterized by coming to contain a solid polymer electrolyte according to claim 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the proton conduction film which comes to contain the poly arylene including the repeat configuration unit drawn from a new aromatic series sulfonate derivative and this compound, the poly arylene which has the sulfonic group which comes to hydrolyze this poly arylene, its manufacture approach and the solid polymer electrolyte which consists of poly arylene which has said sulfonic group, and this solid polymer electrolyte.

[0002]

[Background of the Invention]

An electrolyte is usually used with a solution(water) in many cases. However, this is transposed to the solid-state system in recent years. As the reason, it is the ease of processing in the case of applying to the electrical and electric equipment and an electronic ingredient, for example, and is the shift to small and light and power-saving.

[0003]

Conventionally, both an inorganic substance and the organic substance are known as a proton conductivity ingredient. Although the phosphoric-acid uranyl which is a hydration compound, for example is mentioned as an example of an inorganic substance, these inorganic compounds do not have the enough contact by the interface, and forming a conduction layer on a substrate or an electrode has many problems.

[0004]

The polymer which belongs to the so-called cation exchange resin as an example of an organic compound on the other hand, For example, the sulfonation object of vinyl system polymers, such as polystyrene sulfonate, The perfluoroalkyl sulfonic-acid polymer which makes representation Nafion (a trade name, Du Pont make), A perfluoroalkyl carboxylic-acid polymer, the polymer (Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.7, and p.2490-2492 (1993) --) which introduced the sulfonic group and the phosphoric-acid radical into thermally stable polymers, such as polybenzimidazole and a polyether ether ketone Polymer Preprints, Japan, Vol.43, No.3, p.735-736 (1994), Polymer Polymers, such as Preprints, Japan, Vol.42, No.3, and p730 (1993), are mentioned.

[0005]

However, the sulfonation object of vinyl system polymers, such as polystyrene sulfonate, has the trouble of being inferior to chemical stability (endurance). Since a perfluoro sulfonic-acid system electrolyte membrane has difficult and very expensive manufacture, it has been a serious failure on application on noncommercial ways, such as an object for automobiles, and a domestic-fuel cell, and is restricted to the application to a particular application. Moreover, since the par RUORO sulfonic-acid system electrolyte membrane has a lot of fluorine atoms in intramolecular, it is holding the big trouble on an environment also about the abandonment processing after use. Moreover, it had the trouble of being inferior to the product made from heat-resistant water, and endurance, also about the polymer which introduced the sulfonic group and the phosphoric-acid radical into thermally stable polymers, such as polybenzimidazole and a polyether ether ketone.

[0006]

On the other hand, it can manufacture cheaply industrially, and as a proton conductivity ingredient excellent in hot water resistance and endurance, the sulfonated poly arylene is known, the polymerization of the aromatic compound is usually carried out, a polymer is manufactured, and this sulfonation polymer is obtained by making this polymer and a sulfonation agent react subsequently, and introducing a sulfonic group into a polymer.

[0007]

However, by the conventional approach, in case a sulfonic acid is introduced, in order that sulfonation agents, such as concentrated sulfuric acid, an oleum, and the Krol sulfuric acid, may use in large quantities, there are problems, like the load of the waste fluid processing at the time of collecting that the danger on manufacture is large, that the quality of the material of a plant has a limit, and polymers is large. Moreover, there is also a problem that it is not easy to control the amount of installation and the introductory location of a sulfonic group to a polymer.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

offering the proton conductivity ingredient which this invention can solve the trouble in the above conventional techniques, and could manufacture cheaply industrially, and was excellent in hot water resistance and endurance -- further The poly arylene which has a sulfonic group, without using a lot of sulfonation agents can be manufactured. The load of the processing of a polymer at the time of recovery is small. The amount of installation of the sulfonic

group to a polymer, And the poly arylene which has the manufacture approach of the poly arylene which has a sulfonic group with easy controlling an introductory location, and the sulfonic group obtained by that cause, It aims at offering the new aromatic series sulfonate derivative used suitable for manufacture of the poly arylene which has this sulfonic group, and the poly arylene.

[0009]

Moreover, this invention aims at offering the proton conduction film which comes to contain the solid polymer electrolyte and this solid polymer electrolyte which consist of poly arylene which has the above-mentioned sulfonic group.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

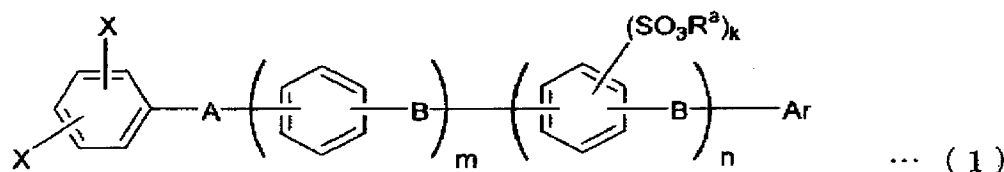
According to this invention, the following new aromatic series sulfonate derivative, the poly arylene, the poly arylene that has a sulfonic group, its manufacture approach and a solid polymer electrolyte, the proton conduction film, and its manufacture approach are offered, and the above-mentioned purpose of this invention is attained.

[0011]

(1) Aromatic series sulfonate derivative characterized by what is expressed with the following general formula (1);

[0012]

[Formula 4]



[0013]

(X shows among a formula the atom or radical chosen from the halogen atom except a fluorine, $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$, and $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$.) A shows a divalent organic radical, B shows a divalent organic radical or direct coupling, R^a shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20, and Ar is $-\text{SO}_3\text{R}^b$ (however, R^b shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20.). The aromatic series radical which has the substituent expressed (however, in the case of $n=0$, Ar shows a phenyl group.) it is shown, m shows the integer of 0-10, n shows the integer of 0-10, it is $m+n \geq 1$ and k shows the integer of 1-4. .

[0014]

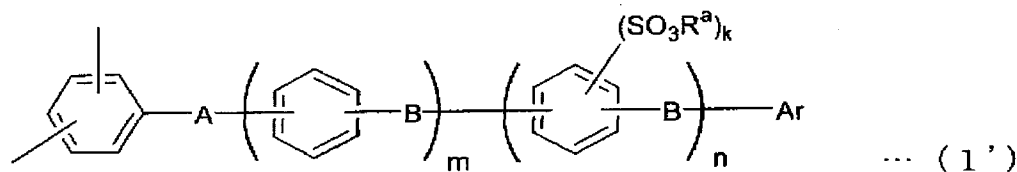
(2) An aromatic series sulfonate derivative given in the above (1) characterized by for A in the above-mentioned general formula (1) being an electronic suction nature machine, and B being an electron donative group.

[0015]

(3) Poly arylene characterized by including the repeat configuration unit which consists of a repeat configuration unit drawn from an aromatic compound, and is expressed with the following general formula (1') at least;

[0016]

[Formula 5]



[0017]

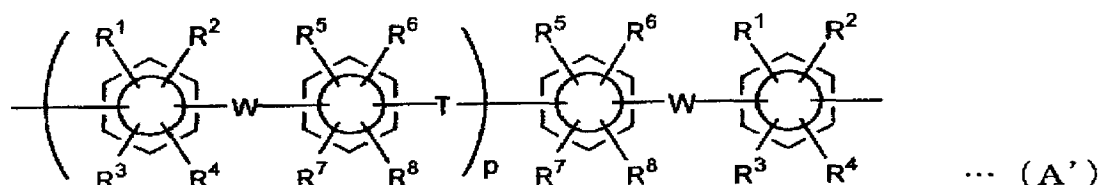
(A shows a divalent organic radical among a formula, and B shows a divalent organic radical or direct coupling.) R^a shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20, and Ar is $-\text{SO}_3\text{R}^b$ (however, R^b shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20.). The aromatic series radical which has the substituent expressed (however, in the case of $n=0$, Ar shows a phenyl group.) It is shown, and m shows the integer of 0-10, n shows the integer of 0-10, and it is $m+n \geq 1$. k shows the integer of 1-4. .

[0018]

(4) Poly arylene given in the above (3) characterized by consisting of 0.5-100 mol % of repeat configuration units expressed with the above-mentioned general formula (1'), and 0-99.5 mol % of repeat configuration units expressed with the following general formula (A);

[0019]

[Formula 6]



[0020]

(Among the formula, even if R1-R8 are mutually the same, you may differ, and at least one sort of atoms or the radical chosen from the group which consists of a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, a fluorine permutation alkyl group, an allyl group, and an aryl group is shown, W shows a divalent electronic suction nature machine, T shows a divalent organic radical, and p shows 0 or a positive integer.)

(5) Poly arylene which has the sulfonic group characterized by hydrolyzing the poly arylene of a publication to the above (3) or (4), and being obtained.

[0021]

(6) The manufacture approach of the poly arylene which has the sulfonic group characterized by carrying out the coupling polymerization of the aromatic compound which contains the aromatic series sulfonate derivative of a publication in the above (1) at least, and hydrolyzing the obtained poly arylene.

[0022]

(7) The solid polymer electrolyte characterized by becoming the above (5) from the poly arylene which has the sulfonic group of a publication.

[0023]

(8) Proton conduction film for fuel cells characterized by coming to contain the solid polymer electrolyte of a publication in the above (7).

[0024]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the aromatic series sulfonate derivative concerning this invention, the poly arylene, the poly arylene that has a sulfonic group, its manufacture approach, a solid polymer electrolyte, and the proton conduction film are explained concretely.

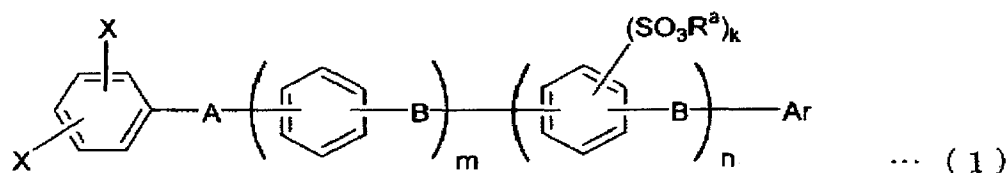
[0025]

(Aromatic series sulfonate derivative)

The aromatic series sulfonate derivative concerning this invention is expressed with the following general formula (1).

[0026]

[Formula 7]



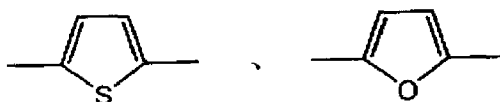
[0027]

X shows among a formula the atom or radical chosen from the halogen atom (chlorine, a bromine, iodine) except a fluorine, $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$, and $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$.

A shows a divalent organic radical and B shows a divalent organic radical or direct coupling. As a divalent organic radical For example, electronic suction nature machines, such as $-\text{CO}-$, $-\text{CONH}-$, $-(\text{CF}_2)_p-$ (here, p is the integer of 1-10), $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{SO}-$, and $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}^*\text{C}-$, and the following type

[0028]

[Formula 8]



[0029]

It comes out and electron releasing groups, such as a radical expressed, etc. are mentioned.

It is desirable that A is an electronic suction nature machine and B is an electron donative group in this invention.

[0030]

In addition, an electronic suction nature machine means the radical from which the Hammett (Hammett) substituent constant becomes [in the case of the m-th place of a phenyl group] 0.01 or more values in the case of 0.06 or more and the p-th place.

[0031]

Ra shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20. Specifically tert-butyl, iso-butyl, n-butyl, sec-butyl, a neopentyl radical, A cyclopentyl group, a hexyl group, a cyclohexyl radical, a cyclopentyl methyl group, A cyclohexyl methyl group, an adamantyl radical, an adamantyl methyl group, A 2-ethylhexyl radical, a bicyclo [2.2.1] heptyl radical, a bicyclo [2.2.1] heptyl methyl group, The tetrahydrofurfuryl radical, 2-methylbutyl radical, 3, and 3-dimethyl -2, 4-dioxolane methyl group, Straight chain-like hydrocarbon groups, such as a cyclohexyl methyl group, an adamantyl methyl group, and a bicyclo [2.2.1] heptyl methyl group, the letter hydrocarbon group of branching, an alicyclic hydrocarbon radical, the hydrocarbon group that has the heterocycle of 5 members are mentioned. n-butyl, a neopentyl radical, a tetrahydrofurfuryl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cyclohexyl methyl group, an adamantyl methyl group, and a bicyclo [2.2.1] heptyl methyl group are [among these] desirable, and a neopentyl radical is still more desirable.

[0032]

In the substituent as which Ar is expressed in -SO₃Rb, an aromatic series radical (however, in the case of n= 0, Ar shows a phenyl group.) is shown, and a phenyl group, a naphthyl group, an anthracenyl group, a phenanthrene radical, etc. are specifically mentioned as an aromatic series radical. A phenyl group and a naphthyl group are the most desirable among these radicals.

[0033]

One piece or when it has permuted two or more pieces and two or more substituent-SO₃Rb(s) have permuted, substituent-SO₃Rb(s) may differ on it, even if these substituents are mutually the same on an aromatic series radical.

[0034]

Here, Rb shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 4-20, and the hydrocarbon group of the above-mentioned carbon atomic numbers 4-20 etc. is specifically mentioned. n-butyl, a neopentyl radical, a tetrahydrofurfuryl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cyclohexyl methyl group, an adamantyl methyl group, and a bicyclo [2.2.1] heptyl methyl group are [among these] desirable, and a neopentyl radical is still more desirable.

[0035]

m — 0-10 — desirable — the integer of 0-2, and n — 0-10 — the integer of 0-2 is shown preferably and it is m+n>=1.

[0036]

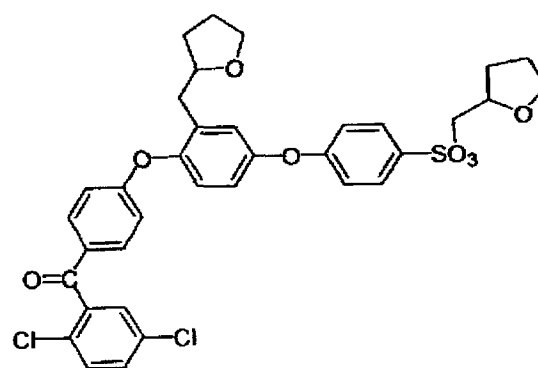
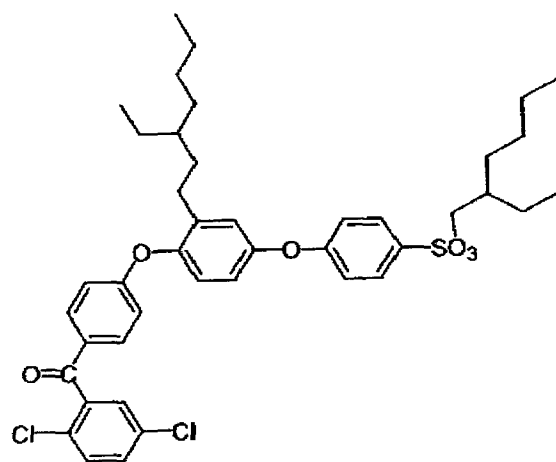
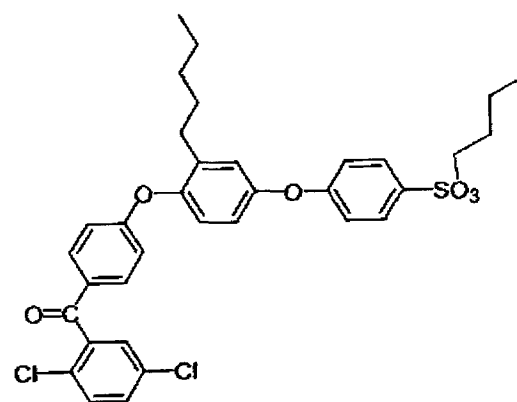
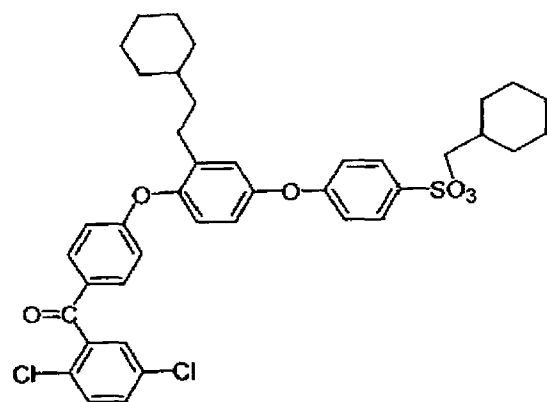
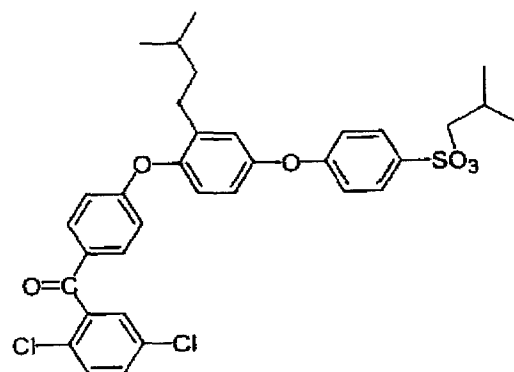
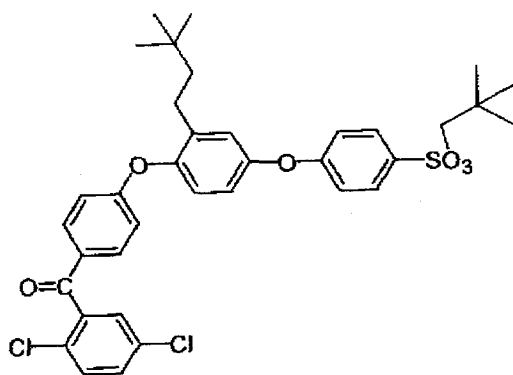
k shows the integer of 1-4.

[0037]

The following compounds are mentioned as an aromatic series sulfonate derivative concerning this invention expressed with the above-mentioned general formula (1).

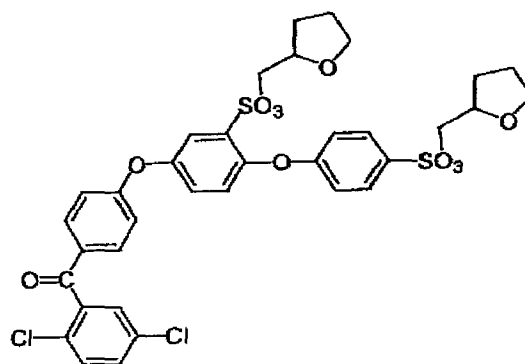
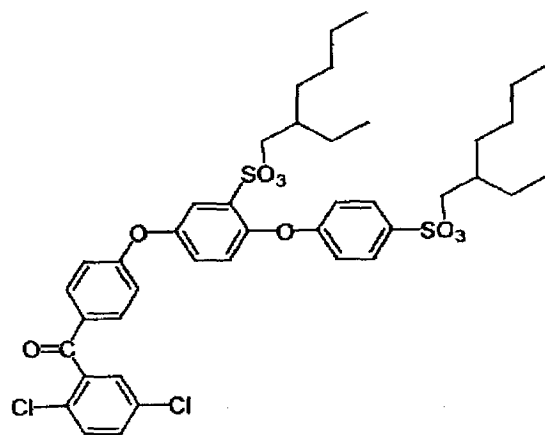
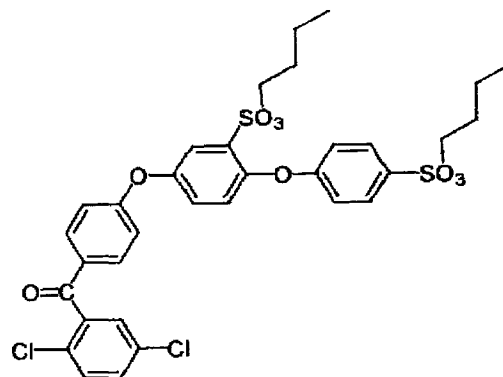
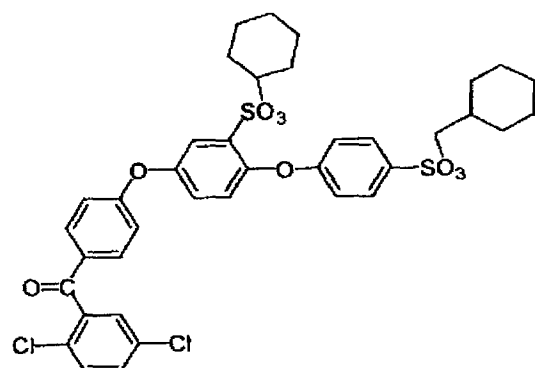
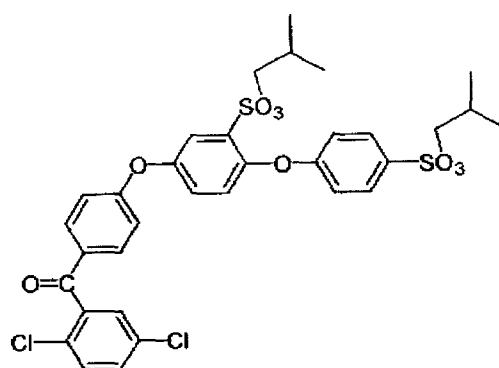
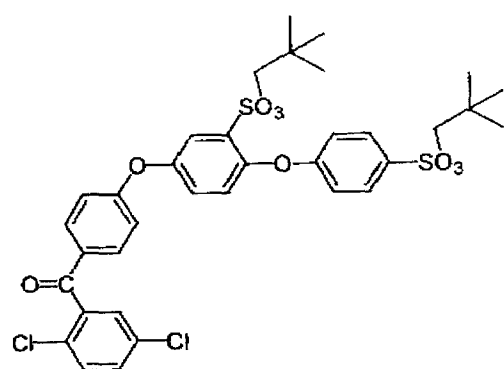
[0038]

[Formula 9]



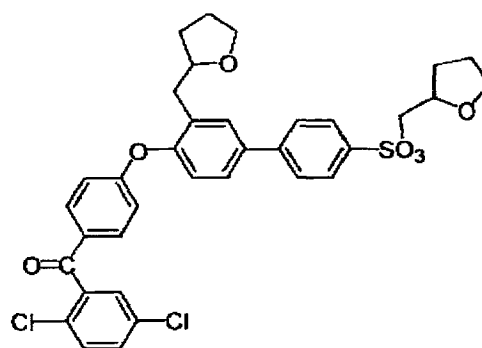
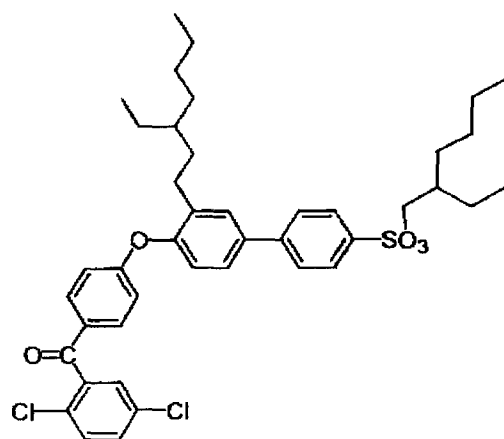
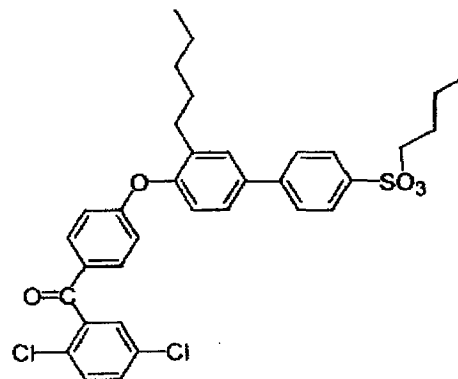
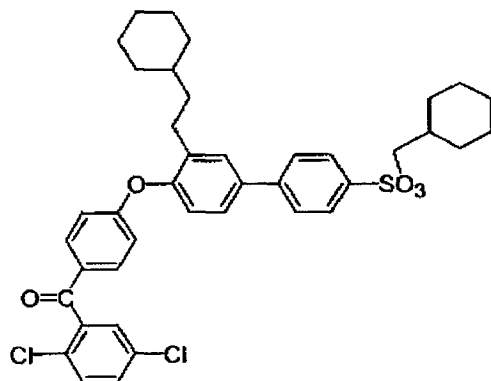
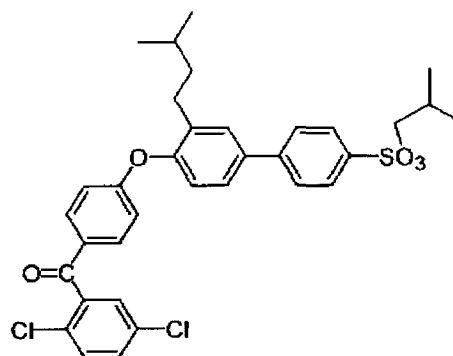
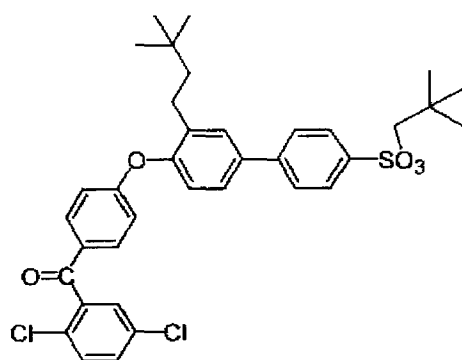
[0039]

[Formula 10]



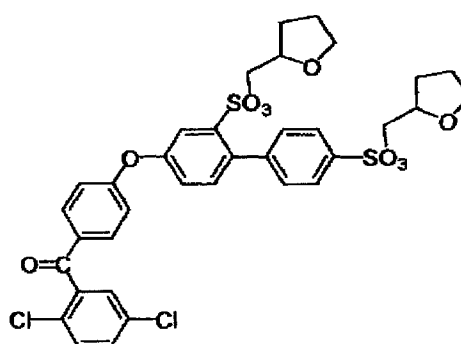
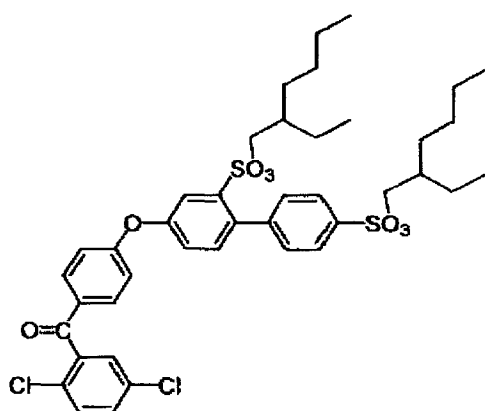
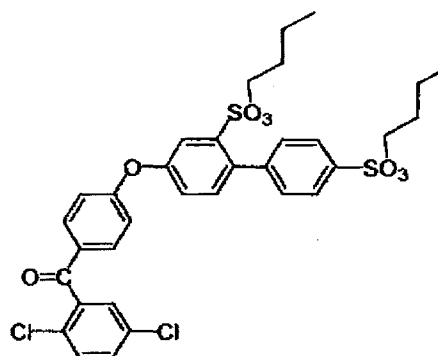
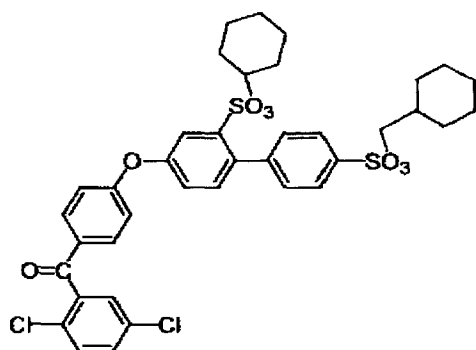
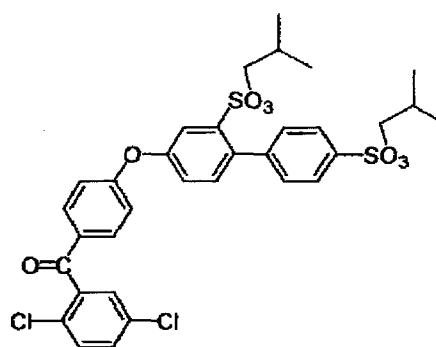
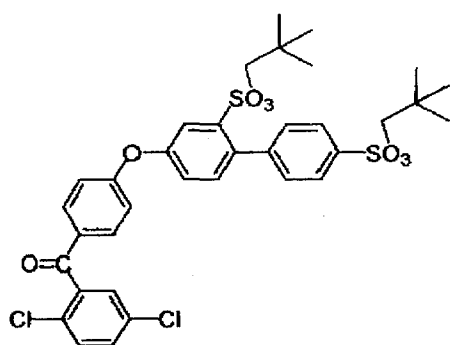
[0040]

[Formula 11]



[0041]

[Formula 12]



[0042]

The ester group in these aromatic series sulfonate derivatives is the alcoholic origin of the 1st class, it is desirable at the point which causes neither the polymerization inhibition to which it is excellent in the stability in a polymerization process to which that beta carbon is the 3rd class or the 4th class carbon, and it originates in generation of the sulfonic acid by deesterification, nor bridge formation, and, as for these ester groups, it is still more desirable that at least beta is the 4th class carbon in the 1st class alcoholic origin.

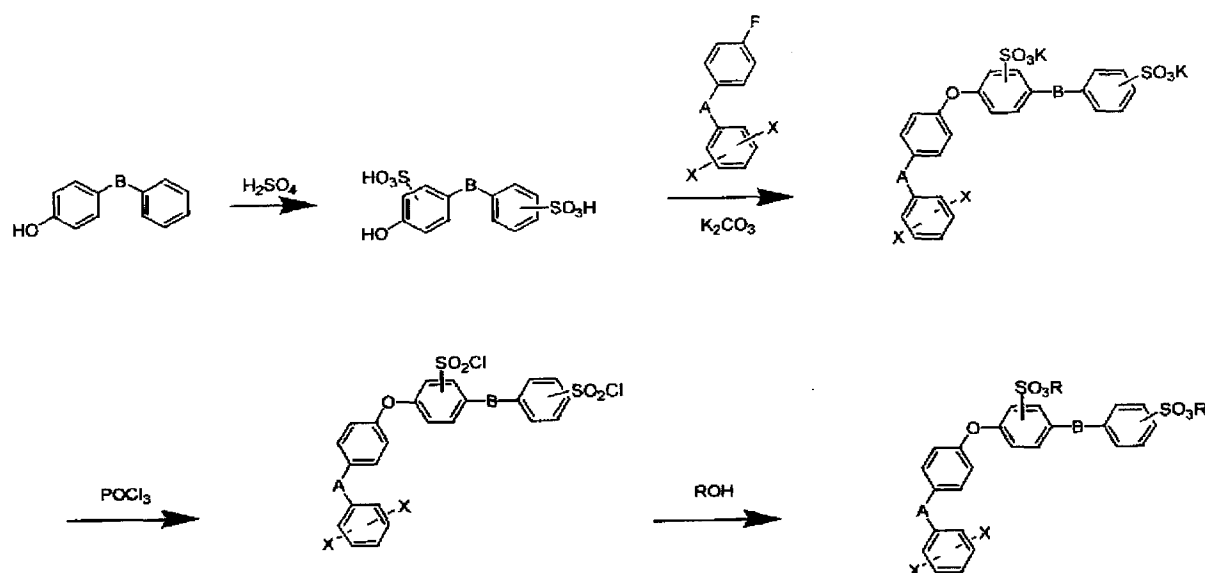
[0043]

(Synthesis method of an aromatic series sulfonate derivative)

The aromatic series sulfonate derivative concerning this invention is compoundable by the following approaches, for example.

[0044]

[Formula 13]



[0045]

The aromatic series sulfonate derivative concerning this invention is compoundable by the following approaches, for example.

(1) Sulfonation

For example, a disulfonate will be obtained if 4-phenoxyphenol is made to react at a room temperature among concentrated sulfuric acid for 3 hours. Even if it uses 4-phenylphenol and 4-(4-phenoxy) phenoxy phenol, the sulfonation object which corresponds by the same approach can be obtained. Moreover, instead of concentrated sulfuric acid, a complex with sulfonation agents, such as a sulfuric anhydride, an oleum, and a chlorosulfonic acid, or these and dioxane, an acetic acid, etc. may be used and sulfonated. The location and number of sulfonic groups which are introduced are controllable by the sulfonation agent to be used or reaction temperature. When isolating this thing, even if it is the form of a free sulfonic acid, an alkali water solution neutralizes and it is good also as sulfonates, such as potassium salt and sodium salt.

[0046]

(2) Etherification

For example, the nucleophilic substitution of the disulfonate of 4-phenoxyphenol is carried out to 2 and 5-dichloro-4'-fluorobenzophenone under existence of potassium carbonate. As a solvent, aprotic polar solvents, such as N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, and a sulfolane, can be used. Moreover, if the water generated in early stages of a reaction is removed out of a system using the solvent which carries out azeotropy to water, such as toluene, a reaction can be advanced smoothly. As for reaction temperature, it is desirable that it is the range by the boiling point of 100 degrees C - a solvent. When 2 and 5-dichloro-4'-fluorobenzophenone is used, rather than a chloro radical, a reactant high fluoro radical reacts alternatively and it is etherified.

[0047]

(3) Formation of sulfonic-acid chloride

For example, if the potassium salt of the disulfonate of a 2 and 5-dichloro-4'-(4-phenoxy) phenoxy benzophenone obtained at the above-mentioned reaction is made to react with a phosphoryl chloride, a thionyl chloride, etc. among inert solvents, such as an acetonitrile, a sulfonate is convertible for sulfonic-acid chloride.

[0048]

(4) Esterification

For example, if the disulfonic acid chloride of a 2 and 5-dichloro-4'-(4-phenoxy) phenoxy benzophenone is made to react with a carbon numbers of four or more various alcohol and basic solvents, such as a pyridine, the aromatic series sulfonate derivative of this invention can be obtained.

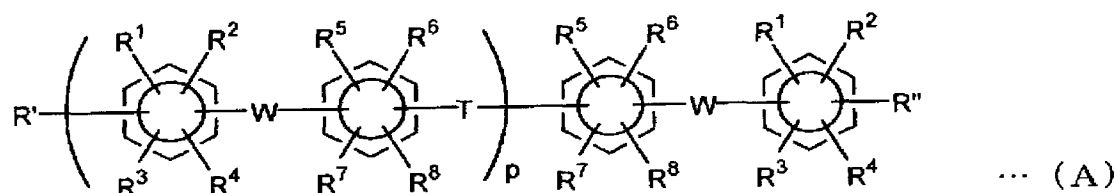
[0049]

(Poly arylene which has a sulfonic group)

The poly arylene which has a sulfonic group concerning this invention [whether the polymerization of at least one sort of monomers chosen from the aromatic series sulfonate derivative expressed with the above-mentioned general formula (1) is carried out independently, and] Or at least one sort of monomers chosen from the aromatic series sulfonate derivative expressed with the above-mentioned general formula (1), The poly arylene obtained by copolymerizing other aromatic series monomers and at least one sort of monomers chosen from the compound preferably expressed with the following general formula (A) is hydrolyzed.

[0050]

[Formula 14]



[0051]

Among the above-mentioned general formula (A), even if R' and R'' are mutually the same, they may differ from each other, and they show the radical expressed with the halogen atom or -OSO₂Z (it is here and Z shows an alkyl group, a fluorine permutation alkyl group, or an aryl group.) except a fluorine atom.

[0052]

A methyl group, an ethyl group, etc. are mentioned as an alkyl group which Z shows, a trifluoromethyl radical etc. is mentioned as a fluorine permutation alkyl group, and a phenyl group, p-tolyl group, etc. are mentioned as an aryl group.

[0053]

Even if R₁-R₈ are mutually the same, they may differ from each other, and they show at least one sort of atoms or the radical chosen from the group which consists of a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, a fluorine permutation alkyl group, an allyl group, and an aryl group.

[0054]

As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, an amyl group, a hexyl group, etc. are mentioned, and a methyl group, an ethyl group, etc. are desirable.

As a fluorine permutation alkyl group, a trifluoromethyl radical, a perfluoro ethyl group, a perfluoro propyl group, perfluoro butyl, a perfluoro pentyl radical, a perfluoro hexyl group, etc. are mentioned, and a trifluoromethyl radical, a pentafluoroethyl radical, etc. are desirable.

A propenyl radical etc. is mentioned as an allyl group,

A phenyl group, a pentafluorophenyl radical, etc. are mentioned as an aryl group.

[0055]

W shows a divalent electronic suction nature machine, and what was mentioned above, and the same thing are mentioned as an electronic suction nature machine.

[0056]

T may be a divalent organic radical, and may be an electronic suction nature machine, or may be an electron releasing group. What was mentioned above, and the same thing are mentioned as an electronic suction nature machine and an electron releasing group.

[0057]

p = 0 or a positive integer — it is — an upper limit — usually — 100 — it is 80 preferably.

[0058]

As a compound expressed with the above-mentioned general formula (A), specifically A - dichloro benzophenone, and case of p = 0, 4 [for example,], and 4', 4'-dichloro benzanilide, Bis(chlorophenyl) difluoromethane, 2, and 2-bis (4-chlorophenyl) hexafluoropropane, 4-chloro benzoic-acid-4-chlorophenyl, a bis(4-chlorophenyl) sulfoxide, A bis(4-chlorophenyl) sulfone, the compound with which the chlorine atom replaced the bromine atom or the iodine atom in these compounds, the compound which at least one or more of the halogen atoms further permuted by the 4th place in these compounds permuted by the 3rd place are mentioned.

[0059]

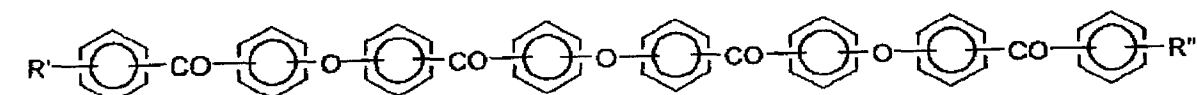
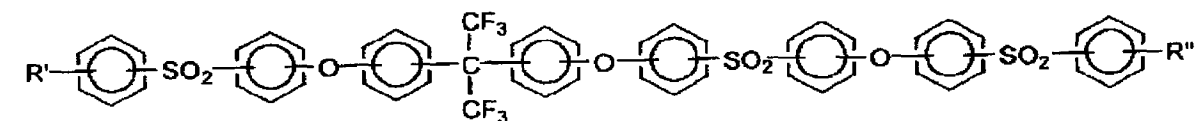
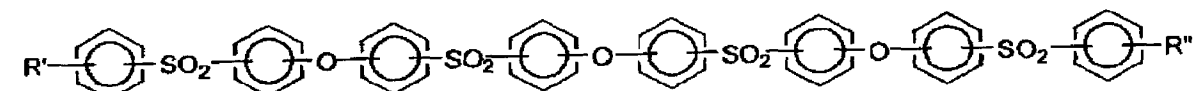
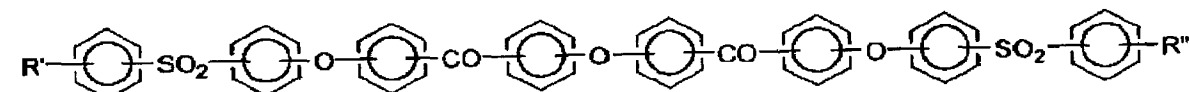
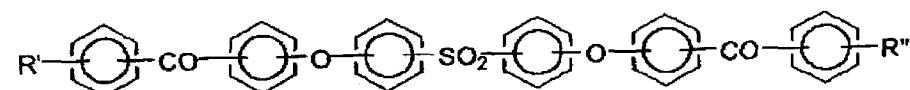
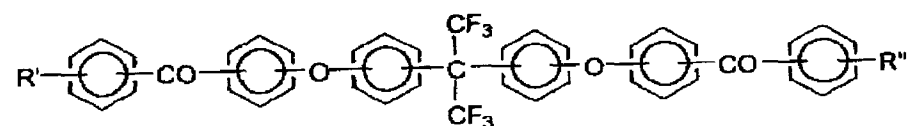
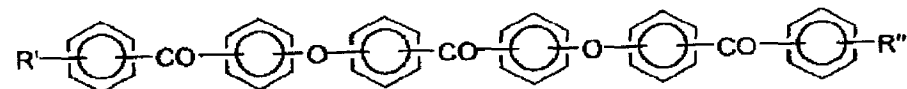
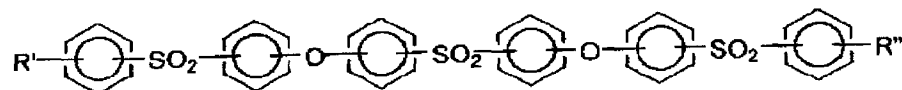
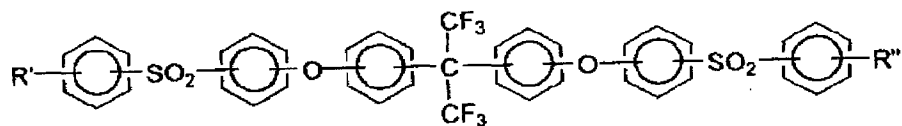
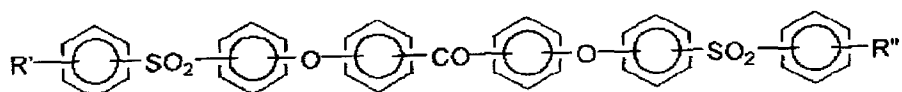
moreover, in the case of p = 1, as a concrete compound expressed with the above-mentioned general formula (A) For example, 4 and 4'-bis(4-chloro benzoyl) diphenyl ether, 4 and 4'-bis(4-chlorobenzo yl amino) diphenyl ether, 4 and 4'-bis(4-chlorophenyl sulfonyl) diphenyl ether, A 4 and 4'-bis(4-chlorophenyl) diphenyl ether dicarboxy rate, 4 and 4' bis[-] [(4-chlorophenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-chlorophenyl) -1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro propyl] diphenyl ether, 4 and 4' bis[-] [(4-chlorophenyl) tetrafluoro ethyl] diphenyl ether, The compound with which the chlorine atom replaced the bromine atom or the iodine atom in these compounds, The compound which the halogen atom furthermore permuted by the 4th place in these compounds permuted by the 3rd place, the compound which at least one of the radicals further permuted by the 4th place of diphenyl ether in these compounds permuted by the 3rd place are mentioned.

[0060]

As a compound furthermore expressed with the above-mentioned general formula (A), a 2 and 2-screw [4-[4-(4-chloro benzoyl) phenoxy] phenyl]-1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoropropane and screw [4-[4-(4-chloro benzoyl) phenoxy] phenyl] sulfone and the compound expressed with the following type are mentioned.

[0061]

[Formula 15]



[0062]

The compound expressed with the above-mentioned general formula (A) is compoundable by the approach shown below.

[0063]

In order to make into the alkali-metal salt of a corresponding bisphenol the bisphenol first connected with the electronic suction nature machine, alkali metal, such as a lithium, sodium, and a potassium, hydrogenation alkali metal, hydroxylation alkali metal, an alkali-metal carbonate, etc. are added in a polar solvent with high dielectric constants, such as a N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, a sulfolane, diphenylsulfone, and dimethylsulfoxide.

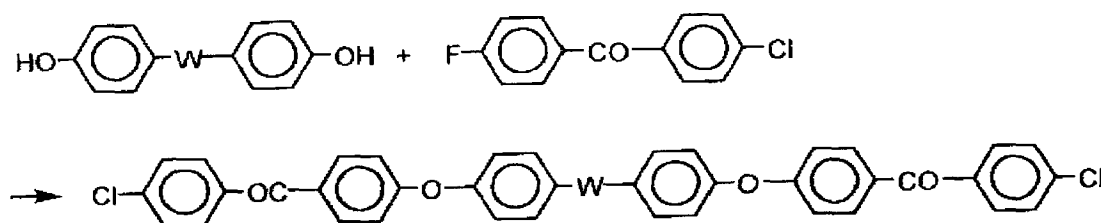
[0064]

Usually, to the hydroxyl group of a phenol, alkali metal is made to react with superfluous [some], and usually uses 1.1 - 2 double equivalent. Preferably, it is use of the 1.2 to 1.5 time equivalent. Under the present circumstances,

benzene, toluene, a xylene, a hexane, a cyclohexane, An octane, a chlorobenzene, dioxane, a tetrahydrofuran, an anisole, The fluorine which the solvent which carries out azeotropy to water, such as a phenetole, was made to live together, and was activated with the electronic suction nature machine. The aromatic series dihalide compound permuted by halogen atoms, such as chlorine For example, a - difluoro benzophenone, and 4 and 4 '4, 4'-dichloro benzophenone, 4 and 4'-chloro fluorobenzo phenon, a bis(4-chlorophenyl) sulfone, A bis(4-fluoro phenyl) sulfone, a 4-fluoro phenyl-4'-chlorophenyl sulfone, A bis(3-nitro-4-chlorophenyl) sulfone, 2, 6-dichloro benzonitrile, 2, 6-difluorobenzo nitril, hexafluoro benzene, decafluoro biphenyl, 2, 5-difluoro benzophenone, 1, and 3-bis(4-chloro benzoyl) benzene etc. is made to react. When saying from reactivity and the next aromatic series coupling reaction is taken into consideration although a fluorine compound is desirable, it is necessary to assemble an aromatic nucleophilic substitution reaction so that an end may serve as a chlorine atom. activity aromatic series dihalide -- a bisphenol -- receiving -- a two to 4 time mol -- it is use of a 2.2 to 2.8 time mol preferably. You may consider as the alkali-metal salt of a bisphenol beforehand before the aromatic nucleophilic substitution reaction. Reaction temperature is 60 degrees C - 300 degrees C, and the range of it is 80 degrees C - 250 degrees C preferably. The range of reaction time is 1 hour - 24 hours preferably for 15 minutes to 100 hours. Since it is using the chloro fluoro object which it has a piece every, a fluorine atom gives priority to the halogen atom with which reactivity differs as most desirable approach as activity aromatic series dihalide shown by the following formula and a phenoxide and nucleophilic substitution occur, it is convenient although the end chloro object with which the purpose was activated is acquired.

[0065]

[Formula 16]



[0066]

(W is as having defined the general formula (A) among a formula.)

Or nucleophilic substitution and an electrophilic substitution reaction are combined with JP,2-159,A like a publication, and there is the synthetic approach of the flexibility compound which consists of the target electronic suction nature machine and an electron releasing group.

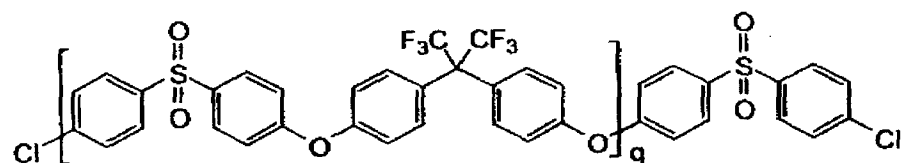
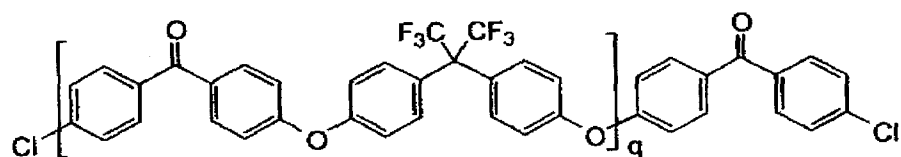
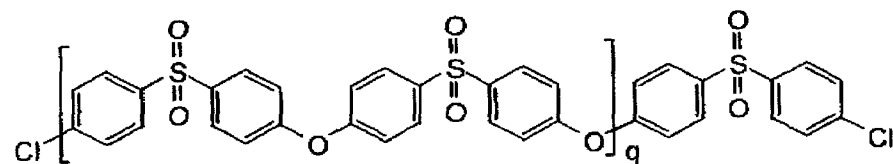
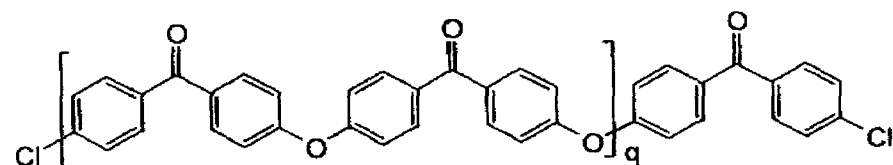
[0067]

The nucleophilic substitution of the aromatic series screw halide specifically activated with the electronic suction nature machine, for example, the bis(4-chlorophenyl) sulfone, is carried out with a phenol, and it considers as a bis-phenoxy substitution product. Subsequently, the target compound is obtained for this substitution product from the Friedel Kraft reaction for example, with 4-chloro benzoic-acid chloride. The aromatic series screw halide activated with the electronic suction nature machine used here can apply the compound illustrated above. Although the phenolic compound may be permuted, the viewpoint of thermal resistance or flexibility to a non-substituted compound is desirable. In addition, the alkali metal compound with desirable and usable considering as an alkali-metal salt can use the compound illustrated above for the substitution reaction of a phenol. The amount used is 1.2 - 2 double mol to one mol of phenols. On the occasion of a reaction, an azeotropy solvent with the polar solvent and water which were mentioned above can be used. Chloro benzoic-acid chloride is made for a bis-phenoxy compound to react to the bottom of the activator existence of the Friedel Kraft reaction of Lewis acid, such as an aluminum chloride, a boron trifluoride, and a zinc chloride, as an acylating agent. chloro benzoic-acid chloride -- a bis-phenoxy compound -- receiving -- a two to 4 time mol -- it is use of a 2.2 to 3 time mol preferably. The Friedel Kraft activator carries out 1.1-2 double equivalent use to one mol of activity halide compounds, such as a chloro benzoic acid of an acylating agent. The range of reaction time is 15 minutes - 10 hours, and the range of reaction temperature is -20 to 80 degrees C. A use solvent can use an inactive chlorobenzene, an inactive nitrobenzene, etc. for the Friedel Kraft reaction.

[0068]

In a general formula (A), moreover, the compound whose p is two or more For example, the bisphenol which serves as a source of supply of the ether nature oxygen which is an electron releasing group T in a general formula (A). The compound which combined at least one sort of radicals chosen from >C=O and -SO2- and >C (CF3)2 which are the electronic suction nature machine W. Specifically, it is 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl). - 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoropropane, The alkali-metal salt of bisphenols, such as a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) ketone, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, A substitution reaction with activity aromatic series halogenated compounds, such as superfluous 4, 4-dichloro benzophenone, and a bis(4-chlorophenyl) sulfone, a N-methyl-2-pyrrolidone, Under polar-solvent existence, such as N,N-dimethylacetamide and a sulfolane, a polymerization is carried out to the synthetic technique of said monomer one by one, and it is obtained.

[Formula 17]

Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(Oc3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(Oc5ccc(cc5)S(=O)(=O)c6ccc(Cl)cc6)cc4)cc2*c1ccc(cc1C(=O)c2ccc(Oc3ccc(S(=O)(=O)c4ccc(Oc5ccc(cc5C(=O)c6ccc(Cl)cc6)cc4)cc3)cc2)cc1

[0073]

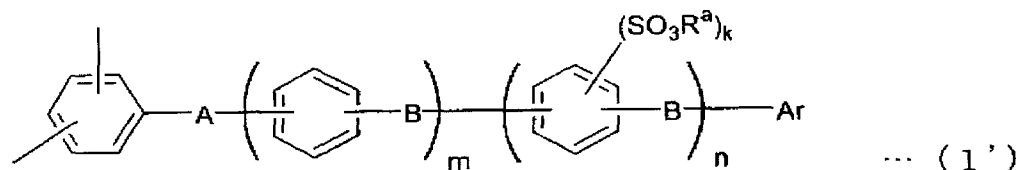
the above — setting — q — two or more integers — it is the integer of 2–100 preferably.

[0074]

The poly arylene concerning this invention consists of a repeat configuration unit drawn from an aromatic compound, and includes the repeat configuration unit expressed with the following general formula (1') at least.

[0075]

[Formula 20]



[0076]

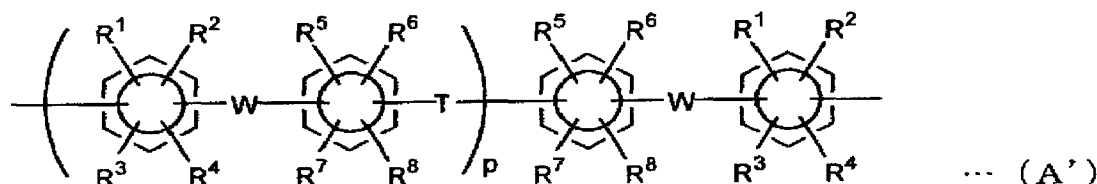
A, B, Ra, and Ar are the same radicals as A, B, Ra, and Ar in the above-mentioned general formula (1) among a formula, and m , n , and k are the same numbers as m , n , and k in a general formula (1).

[0077]

Repeat configuration units other than the above-mentioned general formula (1') which constitutes the poly arylene concerning this invention are expressed for example, with the following general formula (A').

[0078]

[Formula 21]



[0079]

$R1-R8$, and W and T are $R1-R8$, the same atoms as W and T , or radicals in the above-mentioned general formula (A) among a formula, and p is the same number as p in the above-mentioned general formula (A).

[0080]

although especially the content rate of the repeat configuration unit expressed with the above-mentioned general formula in the poly arylene concerning this invention (1') is not limited — desirable — 0.5–100-mol % — it is 10–99.999-mol % more preferably. moreover, the content rate of the repeat configuration unit expressed with the above-mentioned general formula in the poly arylene concerning this invention (A') — desirable — 0–99.5-mol % — it is 0.001–90-mol % more preferably.

[0081]

(Composition of the poly arylene)

[whether the poly arylene concerning this invention makes at least one sort of monomers chosen from the aromatic series sulfonate derivative expressed with the above-mentioned general formula (1) react to the bottom of existence of a catalyst, and] or monomer [which are chosen from the aromatic series sulfonate derivative expressed with the above-mentioned general formula (1) / at least one sort of] 0.5 – 100-mol % — with 10 – 99.999-mol % more preferably It is obtained [make / % and / 99.5 mol / other aromatic series monomers, at least one sort of monomers 0 chosen from the compound preferably expressed with the above-mentioned general formula (A) – / 0.001 – 90 mol % / react to the bottom of existence of a catalyst preferably]. The catalyst used at this time is a catalyst system containing a transition-metals compound. As this catalyst system **1 The compound (henceforth a "ligand component") used as a transition-metals salt and a ligand or the transition metal complex (copper salt is included) with which coordination of the ligand was carried out, and **2 A reducing agent is used as an indispensable component, and further, in order to gather a rate of polymerization, a "salt" may be added.

[0082]

here — as a transition-metals salt — nickel compound; palladium chlorides, such as a nickel chloride, nickel bromide, nickel iodide, and nickel acetylacetonato, and bromination — cobalt compounds, such as iron compound; cobalt chlorides, such as palladium compound; ferric chloride, such as palladium and iodation palladium, iron bromide, and iron iodide, a cobalt bromide, and a cobalt iodide, etc. are mentioned. A nickel chloride, nickel bromide, etc. are [especially among these] desirable.

[0083]

Moreover, as a ligand component, a triphenyl phosphine, 2, and 2'-bipyridine, 1, 5-cyclo-octadiene, 1, and 3-bis (diphenyl phosphino) propane etc. is mentioned. A triphenyl phosphine, 2, and 2'-bipyridine is [among these] desirable. The compound which is the above-mentioned ligand component is one-sort independent, or can use two or more sorts together.

[0084]

furthermore, as a transition metal complex with which coordination of the ligand was carried out For example, a nickel chloride screw (triphenyl phosphine), a nickel bromide screw (triphenyl phosphine), A nickel iodide screw (triphenyl phosphine), a nickel nitrate screw (triphenyl phosphine), A nickel chloride (2 and 2'-bipyridine), nickel bromide (2 and 2'-bipyridine), Nickel iodide (2 and 2'-bipyridine), nickel nitrate (2 and 2'-bipyridine), Bis(1, 5-cyclo-octadiene) nickel, tetrakis (triphenyl phosphine) nickel, tetrakis (triphenyl phosphite) nickel, tetrakis (triphenyl phosphine) palladium, etc. are mentioned. A nickel chloride screw (triphenyl phosphine) and a nickel chloride (2 and 2'-bipyridine) are [among these] desirable.

[0085]

As a reducing agent which can be used for the above-mentioned catalyst system, iron, zinc, manganese, aluminum, magnesium, sodium, calcium, etc. are mentioned, for example. Zinc, magnesium, and manganese are [among these] desirable. By making acids, such as an organic acid, contact, these reducing agents can be activated more and can be used.

[0086]

Moreover, as a "salt" which can be used in the above-mentioned catalyst system, ammonium compounds, such as potassium compound; tetraethylammonium fluoride, such as sodium compounds, such as a sodium fluoride, a sodium chloride, a sodium bromide, a sodium iodide, and a sodium sulfate, a potassium fluoride, potassium chloride, a potassium bromide, potassium iodide, and potassium sulfate, a tetraethylammonium chloride, a tetraethylammonium bromide, iodation tetraethylammonium, and sulfuric-acid tetraethylammonium, etc. are mentioned. A sodium bromide, a sodium iodide, a potassium bromide, a tetraethylammonium bromide, and iodation tetraethylammonium are [among these] desirable.

[0087]

A transition-metals salt or 0.0001-10 mols of transition metal complexes of the operating rate of each component are usually 0.01-0.5 mols preferably to a total of one mol of the above-mentioned monomer. In less than 0.0001 mols, when a polymerization reaction may not fully advance and it exceeds ten mols on the other hand, molecular weight may fall.

[0088]

In a catalyst system, when using a transition-metals salt and a ligand component, 0.1-100 mols of operating rates of this ligand component are usually 1-10 mols preferably to one mol of transition-metals salts. In less than 0.1 mols, when catalytic activity may become inadequate and it exceeds 100 mols on the other hand, molecular weight may fall.

[0089]

Moreover, 0.1-100 mols of operating rates of a reducing agent are usually 1-10 mols preferably to a total of one mol of the above-mentioned monomer. In less than 0.1 mols, when a polymerization may not advance enough and it exceeds 100 mols, purification of the polymer obtained may become difficult.

[0090]

Furthermore, when using a "salt", 0.001-100 mols of the operating rate are usually 0.01-1 mol preferably to a total of one mol of the above-mentioned monomer. When less than 0.001 mols of the effectiveness of gathering a rate of polymerization are sometimes insufficient and it exceeds 100 mols, purification of the polymer obtained may become difficult.

[0091]

As a polymerization solvent which can be used, a tetrahydrofuran, a cyclohexanone, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, gamma-butyrolactone, a sulfolane, gamma-butyrolactam, dimethyl imidazolidinone, tetramethylurea, etc. are mentioned, for example. A tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, and a N-methyl-2-pyrrolidone are [among these] desirable. As for these polymerization solvents, using, after fully drying is desirable.

[0092]

The concentration of the grand total of the above-mentioned monomer in a polymerization solvent is usually 5 - 40 % of the weight preferably one to 90% of the weight.

[0093]

Moreover, 0-200 degrees C of polymerization temperature at the time of carrying out a polymerization are usually 50-120 degrees C preferably. Moreover, polymerization time amount is usually 1 - 40 hours preferably for 0.5 to 100 hours.

[0094]

Thus, the polymerization solution containing the poly arylene is obtained by carrying out copolymerization of at least one sort of monomers chosen from the aromatic series sulfonate derivative which is made to carry out the polymerization (**) of at least one sort of monomers chosen from the aromatic series sulfonate derivative expressed with the above-mentioned general formula (1), or is expressed with the above-mentioned general formula (1), and at least one sort of monomers chosen from the compound expressed with the above-mentioned general formula (A).

[0095]

thus, the polystyrene equivalent weight average molecular weight according [the molecular weight of the poly arylene obtained] to a gel par MIESHON chromatography (GPC) — it is — 10,000–1 million — it is 20,000–800,000 preferably.

[0096]

(Poly arylene which has a sulfonic group)

The poly arylene which has a sulfonic group concerning this invention can hydrolyze the above-mentioned poly arylene, and can obtain it by converting into a sulfonic group ($-\text{SO}_3\text{H}$) the sulfonate radical ($-\text{SO}_3\text{Ra}$, $-\text{SO}_3\text{Rb}$) in the repeat configuration unit expressed with the above-mentioned general formula (1').

[0097]

Hydrolysis,

(1) How to supply the above-mentioned poly arylene to the water or alcohol containing a small amount of hydrochloric acid of an excessive amount, and agitate more than for 5 minutes

(2) The approach to which the above-mentioned poly arylene is made to react at the temperature of about 80–120 degrees C in trifluoroacetic acid for about 5 to 10 hours

(3) How to add a hydrochloric acid, after making the above-mentioned poly arylene react at the temperature of about 80–150 degrees C for about 3 to 10 hours in the solution which contains the lithium star's picture of a mol one to 3 times to one mol ($-\text{SO}_3\text{Ra}$, $-\text{SO}_3\text{Rb}$) of sulfonate radicals in the poly arylene, for example, solutions, such as N-methyl pyrrolidone

**** can be mentioned.

[0098]

Thus, the amount of sulfonic groups in the poly arylene which has a sulfonic group obtained is 0.8 ~ 2.8 meq/g preferably 0.5 to 3 meq/g. In less than 0.5 meq/g, if proton conductivity does not go up but 3 meq/g is exceeded on the other hand, a hydrophilic property will improve, even if it is not a water-soluble polymer or water solubility, it will be meltable to hot water, or does not result in water solubility, but endurance falls [**].

[0099]

The above-mentioned amount of sulfonic groups can be easily adjusted the operating rate of an aromatic series sulfonate derivative and a compound (A), and by changing the class of monomer, and combination further.

[0100]

Moreover, the structure of the poly arylene which has a sulfonic group can be checked by the infrared absorption spectrum by C–O–C absorption of 1,230–1,250 cm^{-1} , C=O absorption of 1,640–1,660 cm^{-1} , etc., and can check the structure from the peak of a 6.8–8.0 ppm aromatic series proton with a nuclear-magnetic-resonance spectrum (1 H-NMR).

[0101]

In this invention, it is desirable that 90% or more of the sulfonate radical in the poly arylene ($-\text{SO}_3\text{Ra}$, $-\text{SO}_3\text{Rb}$) has converted into the sulfonic group ($-\text{SO}_3\text{H}$).

[0102]

The solid polymer electrolyte concerning this invention consists of poly arylene which has a sulfonic group which was mentioned above.

[0103]

The solid polymer electrolyte of this invention is available to for example, the electrolyte for primary cells, the electrolyte for rechargeable batteries, the proton conduction film for fuel cells, a display device, various sensors, a signal transduction medium, a solid-state capacitor, ion exchange membrane, etc.

[0104]

(Proton conduction film)

The proton conduction film of this invention consists of poly arylene which has the above-mentioned sulfonic group, and in case it prepares the proton conduction film from the poly arylene which has a sulfonic group, it may use together the water of inorganic acids, such as a sulfuric acid and a phosphoric acid, the organic acid containing a carboxylic acid, and optimum dose etc. in addition to the poly arylene which has the above-mentioned sulfonic group.

[0105]

In this invention, after dissolving in a solvent and using as a solution poly arylene which has a sulfonic group, the proton conduction film can be manufactured by fabricating in the shape of a film by the casting method which casts on a base and is fabricated in the shape of a film by casting. Here, especially if it is the base used for the usual solution casting method as the above-mentioned base, it will not be limited, for example, bases, such as a product made from plastics and metal, are used, and the base which consists of thermoplastics, such as a polyethylene terephthalate (PET) film, is used preferably.

[0106]

As a solvent which dissolves the poly arylene which has a sulfonic group, aprotic system polar solvents, such as a N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, gamma-butyrolactone, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, a dimethyl urea, and dimethyl imidazolidinone, are mentioned, for example, and the field of solubility and solution viscosity to a N-methyl-2-pyrrolidone (henceforth "NMP") is especially desirable. aprotic system polar solvents are one-sort independent — it is — two or more sorts can be used together.

[0107]

Moreover, the mixture of the above-mentioned aprotic system polar solvents and alcohol can also be used as a solvent in which the poly arylene which has a sulfonic group is dissolved. It is effective [a methanol, ethanol propyl alcohol, iso-propyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, etc. being mentioned, for example, and especially a methanol lowering solution viscosity in the broad presentation range as alcohol,], and desirable. alcohol is one-sort independent — it is — two or more sorts can be used together.

[0108]

In addition, although solution viscosity is based also on the molecular weight and polymer concentration of the poly arylene which has a sulfonic group, it is usually 3,000 – 50,000 mPa-s preferably 2,000 to 100,000 mPa-s. In less than 2,000 mPa-s, the retentivity of the solution under membrane formation may be bad, and may flow from a base. On the other hand, when 100,000 mPa-s is exceeded, viscosity may be too high, and extrusion from a die may not be able to be performed, but film-ization by the casting method may become difficult.

[0109]

Although a solvent may remain in large quantities in the film which made it the above-mentioned way and produced the film when a high boiler is used as a casting solvent, by immersing the obtained non-dried film in water, the solvent in a non-dried film can be permuted by water, and the amount of residual solvents in the film obtained can be reduced.

[0110]

In case a non-dried film is immersed in water, the film which separated the sheet from the substrate with the laminated film in the condition that membranes were formed on the substrate film (for example, PET) which may be the batch method immersed in water and is usually obtained is made immersed in water, and it can apply also by the continuation approach to roll round.

[0111]

In the case of a batch method, since wrinkle formation of the front face of the film by which a method, such as inserting a processing film in a frame, was processed is controlled, it is convenient.

[0112]

In case a non-dried film is immersed in water, it is good to make it water serve as a contact ratio more than 30 weight sections preferably more than 10 weight sections to the non-dried film 1 weight section. In order to lessen the amount of residual solvents of the proton conduction film obtained as much as possible, it is good to maintain the biggest possible contact ratio. Moreover, it is also effective in reduction of the amount of residual solvents of the proton conduction film obtained to exchange the water used for immersion, or to make it overflow, and to always maintain underwater organic solvent concentration below to fixed concentration. In order to press down small the field internal division cloth of the amount of organic solvents which remains in the proton conduction film, it is effective to make underwater organic solvent concentration homogenize by churning etc.

[0113]

10–100 micrometers of the desiccation thickness of the proton conduction film obtained by such approach are usually 20–80 micrometers preferably.

[0114]

Moreover, in this invention, after fabricating by approach which was mentioned above in the shape of a film, without hydrolyzing the above-mentioned poly arylene, the proton conduction film which consists of poly arylene which has a sulfonic group can also be manufactured by hydrolyzing by the same approach as the above.

[0115]

The aromatic series sulfonate derivative and the poly arylene concerning this invention are used for the poly arylene which has the above sulfonic groups, and its manufacture approach.

[0116]

[Example]

Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0117]

In the example, proton conductivity, a tensile strength property, hot water resistance, Fenton's-reagent resistance, and pyrolysis initiation temperature are the followings, and were made and searched for.

[0118]

<Measurement of proton conductivity>

the front face of the film which cut alternating current resistance in the shape of [of 5mm width of face] a strip of paper — a platinum wire ($\phi=0.5\text{mm}$) — pressing — constant temperature — the sample was held in constant humidity equipment and it asked from the alternating current impedance measurement between platinum wires. That is, the impedance in 10kHz of alternating currents was measured under 85 degrees C and the environment of 90% of relative humidity. as resistance measurement equipment — the chemical impedance measurement system made from NF Circuit design Block — using — constant temperature — JW241 made from Yamato Science was used for constant humidity equipment. Five platinum wires were pressed against 5mm spacing, changed the conductor spacing to 5–20mm, and measured alternating current resistance. Membranous specific resistance was computed from the inclination of a conductor spacing and resistance, the alternating current impedance was computed from the inverse number of specific resistance, and proton conductivity was computed from this impedance. [0119]

Inclination between specific resistance $R(\text{ohm-cm})=0.5(\text{cm}) \times (\text{thickness cm}) \times \text{resistance wire (ohm/cm)}$

<Tensile strength property>

The film test piece cut into the 3mmx65mm rectangle was produced, and an elastic modulus, breaking strength, and elongation were measured using the tension tester.

[0120]

<Hot water tolerance test>

Weighing capacity of the film is cut and carried out to 2.0cmx3.0cm, and it considers as the test piece for a trial. This film is put into 250ml bottle made from a polycarbonate, about 100ml distilled water is added there, and it warms at 120 degrees C for 24 hours using a pressure cooker testing machine (product made from HIRAYAMA MFS CORP PC-242HS). Each film is taken out of hot water after test termination, surface water is lightly wiped off by KIMUWAIPIU, weighing capacity of the weight at the time of water is carried out, and it asks for water content. Moreover, the dimension of the film is measured and it asks for the rate of swelling. Furthermore, this film is dried with a vacuum dryer for 5 hours, water is distilled off, weighing capacity of the weight after a hot water trial is carried out, and a weight survival rate is searched for.

[0121]

<Fenton's-reagent tolerance test>

Weighing capacity of the film is cut and carried out to 3.0cmx4.0cm, and it considers as the test piece for a trial, and it is immersed in 200ml [per test piece] distilled water for 48 hours, and elution of the residual solvent in the film is carried out. Distilled water is exchanged twice in that case. After water immersion, through a filter paper, surface water is sucked up on both sides of a film, it is air-dry overnight and weighing capacity is carried out.

[0122]

The first iron sulfate and 7 hydrate is added, commercial 30% hydrogen peroxide solution is dissolved so that it may dilute with distilled water so that it may become 3%, and the ion in [Fe] a solution (II) may be set to 20 ppm at this, and a Fenton's reagent is adjusted. 250ml Pori bottle is filled with 200ml of this solution, and it is warmed using a water bath so that it may become fixed at 45 degrees C. Each film is put in and it warms for 26 hours, after checking that the solution has become 45 degrees C. A solid is taken out 26 hours after and out of a solution, it is air-dry overnight, and weighing capacity is carried out and a weight survival rate is searched for.

[0123]

<Pyrolysis temperature>

Decomposition temperature of the sulfonation polymer measured by TGA (the bottom of nitrogen, 20-degree-C programming rate for /) was made into pyrolysis temperature.

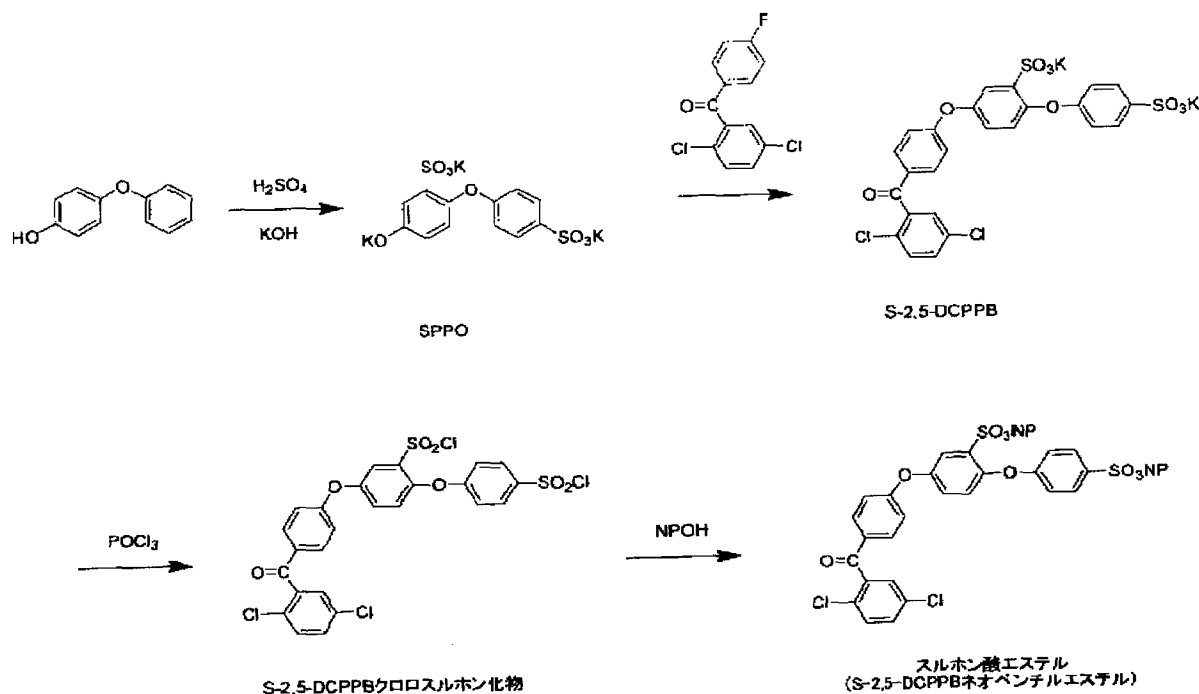
[0124]

[Example 1]

1. Composition of Sulfonate

[0125]

[Formula 22]



[0126]

NP shows a neopentyl radical among the above-mentioned formula.

(1) Composition of the disulfon ghost (SPPO) of a phenoxy phenol

It is 4-phenoxy phenol to the three-lot flask of capacity 1L which attached an impeller, a thermometer, and nitrogen installation tubing. 370g (0.69 mols) is put in and it is concentrated sulfuric acid. 740mL was dropped over about 1 hour. It agitated at 50 degrees C after dropping termination for 3 hours. It diluted with water 200mL after reaction termination, and the KOH water solution (KOH1.5kg/water 750mL) neutralized. Filtration and an acetone washed the depositing solid-state and 1709g white powder was obtained. Here, phenoxy phenol disulfon ghost potassium salt (SPPO) and a potassium hydroxide are contained. The NMR spectrum of this thing is shown in drawing 1.

(2) Composition of a 2 and 5-dichloro-4'-(4-phenoxyphenoxy) benzophenone disulfon ghost (S-2, 5-DCPPB)

It is SPPO to the three-lot flask of capacity 1L which attached an impeller, a thermometer, and nitrogen installation tubing. 43.7g (0.31 mols), 2, 5-dichloro-4'-fluorobenzophenone 43.14g (0.10 mols), tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) 2.6g (8mmol), dimethyl sulfoxide 200mL was put in and it agitated at 160 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. SPPO 30g (65mmol) and TBAB 1.0g (3mmol) was added suitably and the reaction was continued. 30 hours after, after filtering a salt, the filtrate was poured out into the acetone (4.5L). Filtration and an acetone (1-1.5L) washed the depositing solid-state 4 to 5 times. A vacuum drying is carried out and it is 81g S-2 and 5-DCPPB. (70% of yield) It obtained. An NMR spectrum is shown in drawing 2.

(3) Composition of an S-2 and 5-DCPPB chloro sulfonyl ghost

They are S-2 and 5-DCPPB to the three-lot flask of capacity 1L which attached an impeller, a thermometer, and nitrogen installation tubing. 146.5g (0.22 mols), acetonitrile 650mL was taken and it stirred at 70 degrees C. Phosphoryl chloride After 220g was dropped over 15 minutes, it agitated for 5 hours. It is dropped at iced water (1.3kg) after reaction termination, and is toluene. It extracted by 2.5L. The organic layer was dried with sulfuric anhydride magnesium. After removing the mineral salt which remains by the silica gel column chromatography (expansion solvent: toluene), recrystallization was performed from toluene/hexane and the 71g specified substance (52% of yield) was obtained. An NMR spectrum is shown in drawing 3.

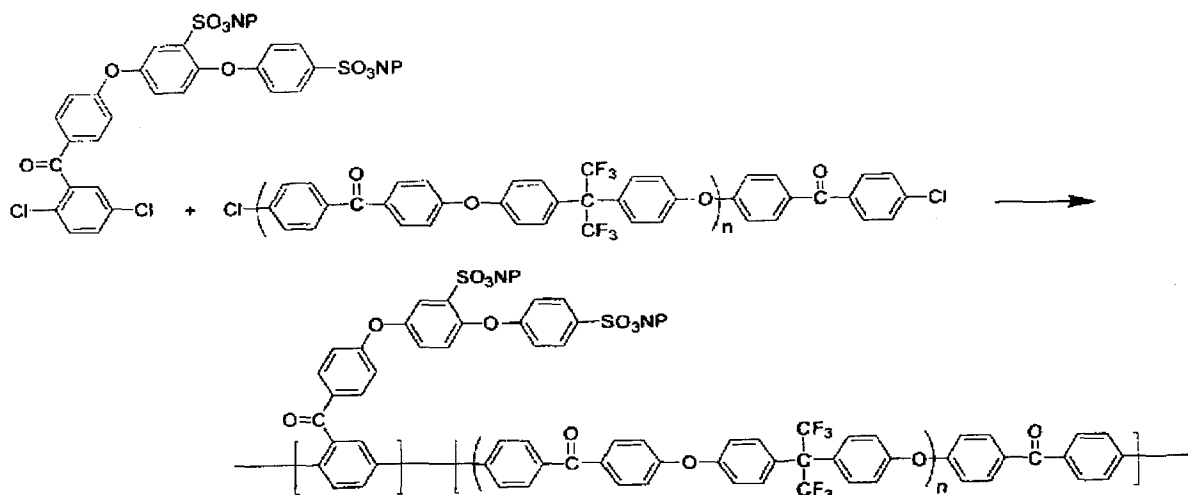
(4) Composition of S-2 and 5-DCPPB neopentyl ester

It is an S-2 and 5-DCPPB chloro sulfonyl ghost to the three-lot flask of capacity 1L which attached an impeller, a thermometer, and nitrogen installation tubing. 59.5g (94mmol), pyridine 400mL was taken and it cooled in the ice bath. It is neopentyl alcohol here. 20.5g (233mmol) was added and agitated. Then, the ice bath was removed and it stirred at the room temperature for 5 hours. The pyridine salt which deposited was removed by filtration and toluene/ethyl acetate (600mL/600mL) extracted. The hydrochloric-acid water solution (concentrated-hydrochloric-acid 300mL/water 300mL) washed the extract solution several times, and then a sodium-hydrogencarbonate water solution and saturation brine washed several times 5%. After distilling off a solvent, it isolated preparatively by the silica gel column chromatography (expansion solvent: toluene), and 36g S-2 and 5-DCPPB neopentyl ester were obtained. An IR spectrum is shown in drawing 4 and an NMR spectrum is shown in drawing 5.

2. Composition of Poly Arylene

[0127]

[Formula 23]



[0128]

NP shows a neopentyl radical among the above-mentioned formula.

[0129]

In the three-lot flask of capacity 500mL which attached an impeller, a thermometer, and nitrogen installation tubing Sulfonate 21.4g (29mmol), 4 of number average molecular weight 11,000, 4-dichloro benzophenone, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) - 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoropropane polycondensation object 9.90g (0.9mmol), Bis(triphenyl phosphine) nickel dichloride 0.59g (0.9mmol), sodium iodide 0.13g (0.9mmol), triphenyl phosphine It is ***** in

3.15g (12mmol) and 4.71g (72mmol) of zinc. After carrying out a vacuum drying for 2 hours, desiccation nitrogen permuted, dimethylacetamide 73mL which dehydrated was added, and the polymerization was started.

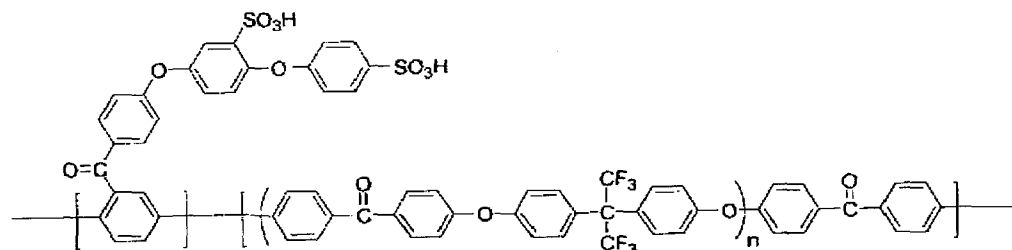
[0130]

The polymerization was continued for 3 hours, controlling so that reaction temperature does not exceed 90 degrees C. Next, tetrahydrofuran 80mL was added, the polymerization solution was diluted and it flowed into the methanol / concentrated-hydrochloric-acid solution (methanol 2.7L/concentrated-hydrochloric-acid 0.3L). The product which precipitated was air-dried after filtration and methanol swabbing. After dissolving the dry polymer in a tetrahydrofuran and removing by insoluble matter filtration, the methanol of 3.5L was made to reprecipitate. The 23.5g poly arylene was obtained for the polymer filtration and by carrying out a vacuum drying (80% of yield). The number average molecular weight of the product for which it asked by GPC was 61,000, and weight average molecular weight was 278,000.

3. Composition of Sulfonation Poly Arylene

[0131]

[Formula 24]



[0132]

It is the poly arylene to the three-lot flask of capacity 300mL which attached an impeller, a thermometer, and nitrogen installation tubing. 23.5g and 6.34g (73mmol) of lithium bromides were taken, and it agitated at 120 degrees C for 7 hours. The acetone was filled with the reaction solution and the polymer was made to solidify. It washed after processing the obtained solid-state twice with distilled water / concentrated-hydrochloric-acid solution (3.0L/0.37L) until pH became neutrality with distilled water. It dried at 70 degrees C for 12 hours, and 19.9g of sulfonation poly arylene was obtained. The number average molecular weight of the product for which it asked by GPC (polystyrene conversion) was 78,000, and weight average molecular weight was 230,000. The ion exchange capacity of this polymer was 2.19 meq/g. The film of 40 micrometers of thickness was produced by the cast method from N-methyl pyrrolidone solution.

4. Characterization

Characterization was performed about the obtained film. The result was summarized in Table 1.

[0133]

[Table 1]

表 1

評価項目	単位	
プロトン伝導度 (85°C, 90%RH)	S / c m	0.25
弾性率	G p a	3.5
破断強度	M p a	84
伸び	%	46
熱水耐性 (120°C, 100h)	重量保持率, %	100
フェントン試薬耐性 (3% H_2O_2 , 20ppm Fe^{2+} , 45°C, 20h)	重量保持率, %	100
熱分解開始温度	°C	240

[0134]

[Effect of the Invention]

Since a sulfonation agent is not used in case poly arylene is made into the poly arylene which has a sulfonic group, the poly arylene which has a sulfonic group concerning this invention, and its manufacture approach have high safety, and they are small. [of the load of the processing at the time of collecting polymers] Moreover, it is easy to control the amount of installation and the introductory location of a sulfonic group to a polymer.

[0135]

The aromatic series sulfonate derivative and the poly arylene concerning this invention are used for the poly arylene which has the above sulfonic groups, and its manufacture approach.

[0136]

The proton conduction film concerning this invention is excellent in proton conductivity.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the NMR spectrum of the disulfon ghost of the phenoxy phenol manufactured in the example.

[Drawing 2] It is the NMR spectrum of a 2 and 5-dichloro-4'-(4-phenoxyphenoxy) benzophenone disulfon ghost manufactured in the example.

[Drawing 3] It is the NMR spectrum of an S-2 and 5-DCPPB chloro sulfonyl ghost manufactured in the example.

[Drawing 4] It is the IR spectrum of S-2 and 5-DCPPB neopentyl ester manufactured in the example.

[Drawing 5] It is the NMR spectrum of S-2 and 5-DCPPB neopentyl ester manufactured in the example.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the NMR spectrum of the disulfon ghost of the phenoxy phenol manufactured in the example.

[Drawing 2] It is the NMR spectrum of a 2 and 5-dichloro-4'-(4-phenoxyphenoxy) benzophenone disulfon ghost manufactured in the example.

[Drawing 3] It is the NMR spectrum of an S-2 and 5-DCPPB chloro sulfonyl ghost manufactured in the example.

[Drawing 4] It is the IR spectrum of S-2 and 5-DCPPB neopentyl ester manufactured in the example.

[Drawing 5] It is the NMR spectrum of S-2 and 5-DCPPB neopentyl ester manufactured in the example.

[Translation done.]

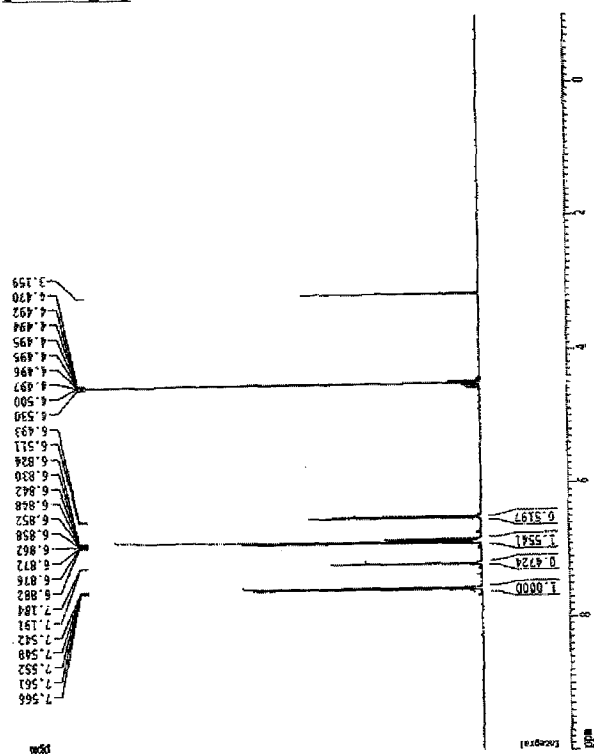
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

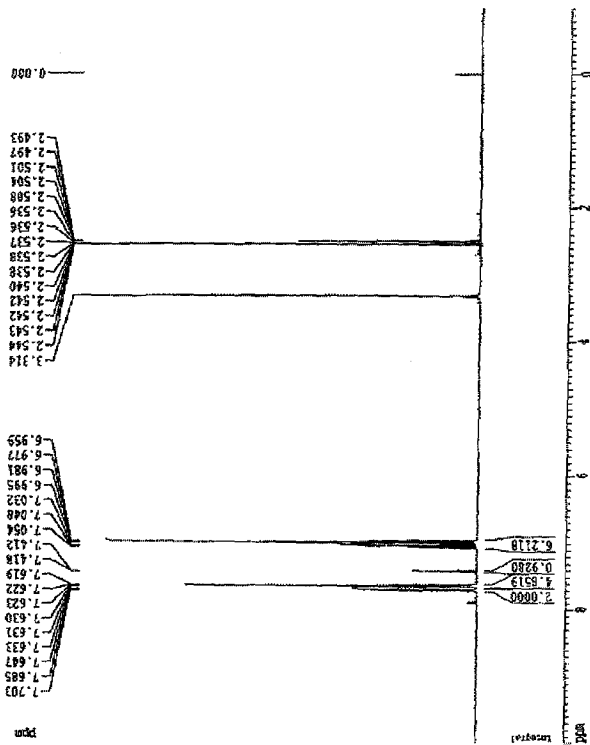
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

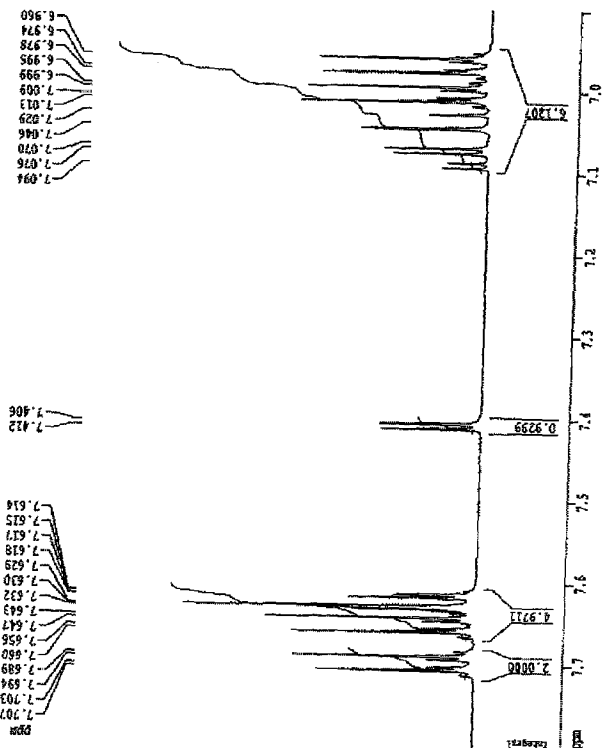
[Drawing 1]



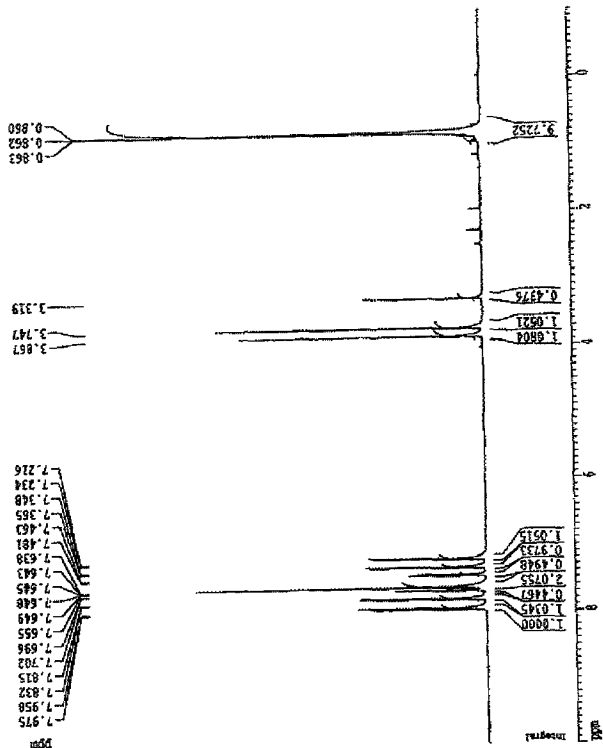
[Drawing 2]



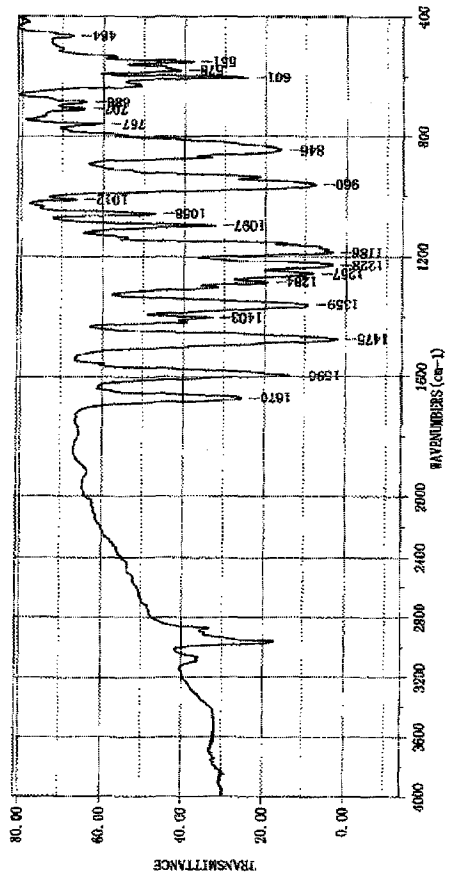
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-346163

(P2004-346163A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/10	C08G 61/10	4H006
C07C 309/75	C07C 309/75	4J032
H01M 8/02	H01M 8/02	5H026
H01M 8/10	H01M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2003-143904 (P2003-143904)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成15年5月21日 (2003.5.21)		J S R 株式会社
			東京都中央区築地五丁目6番10号
		(74) 代理人	100081994
			弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	山川 芳孝
			東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェ
			イエスアール株式会社内

最終頁に続く

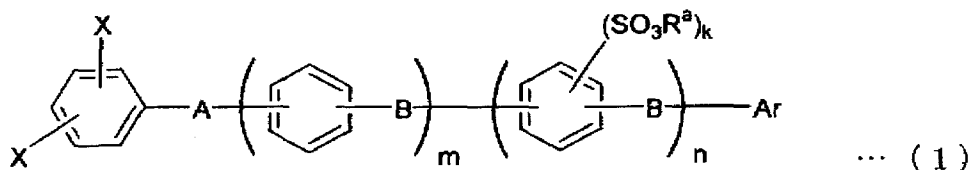
(54) 【発明の名称】 新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質およびプロトン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】 安全で、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、導入位置を容易に制御できるスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法およびスルホン酸基を有するポリアリーレン、該製造方法に好適に用いられるポリアリーレンおよび芳香族スルホン酸エステル誘導体を提供すること。上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質、プロトン伝導膜を提供すること。

【解決手段】 芳香族スルホン酸エステル誘導体は下記式(1)で表される；

【化1】



(Xはフッ素を除くハロゲン原子、 $-OSO_3CH_3$ または $-OSO_3CF_3$ 、A、Bは2価の有機基、 R^a は炭素数4～20の炭化水素基、Arは置換基 $-SO_3R^b$ (R^b は炭素数4～20の炭化水素基)を有する芳香族基、m、nは0～10、 $m+n \geq 1$ 、kは1～4。)

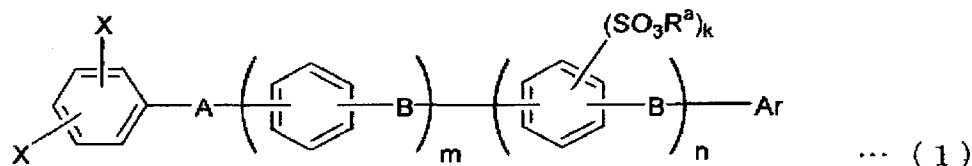
スルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法は、式(1)の誘導体を少なくとも含む

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表されることを特徴とする芳香族スルホン酸エステル誘導体；

【化 1】



10

(式中、Xはフッ素を除くハロゲン原子、 $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ および $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示し、Aは2価の有機基、Bは2価の有機基または直接結合を示し、 R^a は炭素原子数4～20の炭化水素基を示し、Arは $-\text{SO}_2\text{R}^b$ (但し、 R^b は炭素原子数4～20の炭化水素基を示す。) で表される置換基を有する芳香族基 (但し、 $n=0$ の場合には、Arはフェニル基を示す。) を示し、mは0～10の整数、nは0～10の整数を示し、 $m+n \geq 1$ であり、kは1～4の整数を示す。)

【請求項 2】

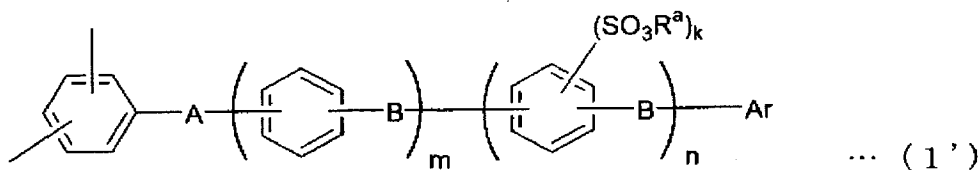
上記一般式 (1) 中のAが電子吸引性基であり、Bが電子供与基であることを特徴とする請求項 1 に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体。

20

【請求項 3】

芳香族化合物から導かれる繰り返し構成単位からなり、少なくとも下記一般式 (1') で表される繰り返し構成単位を含むことを特徴とするポリアリーレン；

【化 2】



30

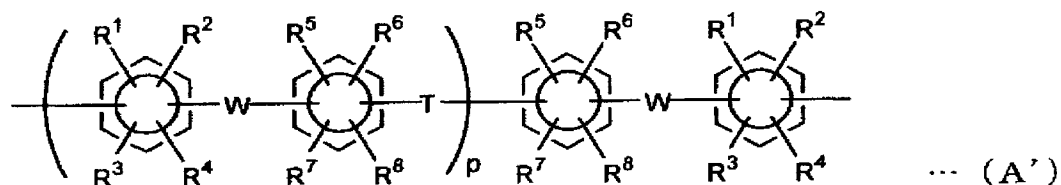
(式中、Aは2価の有機基、Bは2価の有機基または直接結合を示し、 R^a は炭素原子数4～20の炭化水素基を示し、Arは $-\text{SO}_2\text{R}^b$ (但し、 R^b は炭素原子数4～20の炭化水素基を示す。) で表される置換基を有する芳香族基 (但し、 $n=0$ の場合には、Arはフェニル基を示す。) を示し、mは0～10の整数、nは0～10の整数を示し、 $m+n \geq 1$ であり、kは1～4の整数を示す。)

【請求項 4】

上記一般式 (1') で表される繰り返し構成単位0.5～100モル%と、下記一般式 (A') で表される繰り返し構成単位0～99.5モル%とからなることを特徴とする請求項 3 に記載のポリアリーレン；

40

【化 3】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリアル基からなる群より選ばれた少な

50

くとも1種の原子または基を示し、Wは2価の電子吸引性基を示し、Tは2価の有機基を示し、pは0または正の整数を示す。)

【請求項5】

請求項3または4に記載のポリアリーレンを加水分解して得られることを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレン。

【請求項6】

請求項1に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体を少なくとも含む芳香族化合物をカップリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解することを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法。

【請求項7】

請求項5に記載のスルホン酸基を有するポリアリーレンからなることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項8】

請求項7に記載の高分子固体電解質を含んでなることを特徴とする燃料電池用プロトン伝導膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、該化合物から導かれる繰り返し構成単位を含むポリアリーレン、該ポリアリーレンを加水分解してなるスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに前記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質、該高分子固体電解質を含んでなるプロトン伝導膜に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これが固体系に置き替えられている。その理由としては、例えば、電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、軽薄短小・省電力化への移行である。

【0003】

従来、プロトン伝導性材料としては、無機物、有機物の両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0004】

一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン(商品名、デュポン社製)を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾールやポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー(Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492(1993)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735~736(1994)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730(1993))などのポリマーが挙げられる。

【0005】

しかしながら、ポリスチレンスルホン酸等のビニル系ポリマーのスルホン化物は化学的安定性(耐久性)に劣るという問題点がある。パーフルオロスルホン酸系電解質膜は、製造が困難であり非常に高価であるため、自動車用、家庭用燃料電池等の民生用途への適用上の大きな障害となっており、特殊用途への応用に限られている。また、パーフルオロスルホン酸系電解質膜は分子内に大量のフッ素原子を有しているため、使用後の廃棄処理についても環境上の大きな問題点を抱えている。また、ポリベンズイミダゾールやポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマーに関しても、耐熱水製、耐久性に劣るという問題点を有していた。

10

20

30

40

50

【0006】

一方、工業的に安価に製造が可能で、耐熱水性、耐久性に優れたプロトン伝導性材料としては、スルホン化されたポリアリーレンが知られており、このスルホン化ポリマーは、通常芳香族化合物を重合してポリマーを製造し、次いでこのポリマーとスルホン化剤とを反応させてポリマーにスルホン酸基を導入することにより得られる。

【0007】

しかしながら、従来の方法では、スルホン酸を導入する際に濃硫酸、発煙硫酸、クロル硫酸などのスルホン化剤が大量に用いるため製造上の危険性が大きいこと、プラントの材質に制限があること、ポリマーを回収する際の廃液処理の負荷が大きいことなどの問題がある。また、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが容易ではないという問題もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような従来技術における問題点を解決するものであって、工業的に安価に製造可能でかつ、耐熱水性、耐久性に優れたプロトン伝導性材料を提供すること、更には、多量のスルホン化剤を使用することなくスルホン酸基を有するポリアリーレンが製造でき、ポリマーを回収時の処理の負荷が小さく、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが容易であるスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法およびそれにより得られるスルホン酸基を有するポリアリーレン、該スルホン酸基を有するポリアリーレンの製造に好適に用いられる新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンを提供することを目的としている。

【0009】

また、本発明は上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質および該高分子固体電解質を含んでなるプロトン伝導膜を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

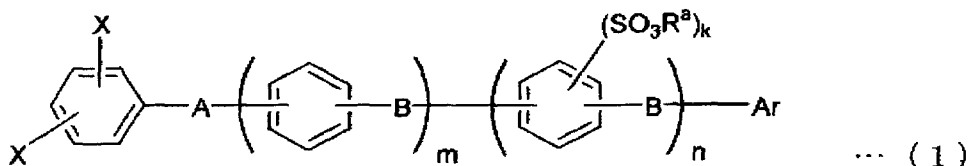
本発明によれば、下記の新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質、プロトン伝導膜およびその製造方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

【0011】

(1) 下記一般式(1)で表されることを特徴とする芳香族スルホン酸エステル誘導体；

【0012】

【化4】



【0013】

(式中、Xはフッ素を除くハロゲン原子、 $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$ および $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示し、Aは2価の有機基、Bは2価の有機基または直接結合を示し、 R^a は炭素原子数4～20の炭化水素基を示し、Arは $-\text{SO}_3\text{R}^b$ (但し、 R^b は炭素原子数4～20の炭化水素基を示す。)で表される置換基を有する芳香族基(但し、 $n=0$ の場合には、Arはフェニル基を示す。)を示し、mは0～10の整数、nは0～10の整数を示し、 $m+n \geq 1$ であり、kは1～4の整数を示す。)

【0014】

(2) 上記一般式(1)中のAが電子吸引性基であり、Bが電子供与基であることを特

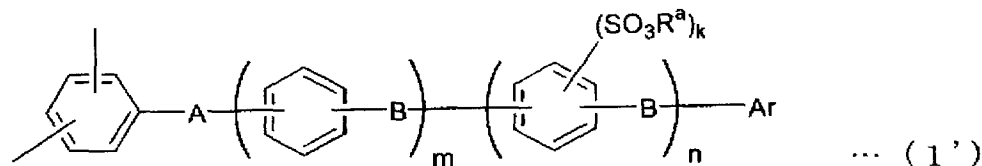
徴とする上記（１）に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体。

【００１５】

（３） 芳香族化合物から導かれる繰り返し構成単位からなり、少なくとも下記一般式（１'）で表される繰り返し構成単位を含むことを特徴とするポリアリーレン；

【００１６】

【化５】



【００１７】

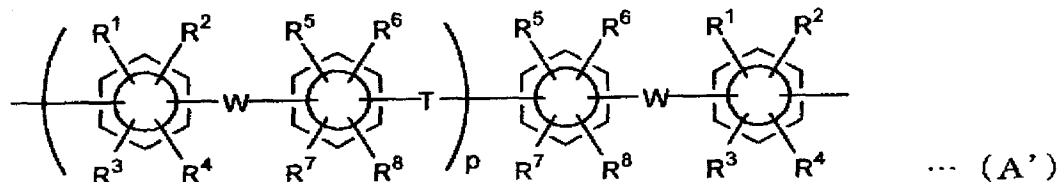
（式中、Aは２価の有機基、Bは２価の有機基または直接結合を示し、 R^a は炭素原子数４～２０の炭化水素基を示し、Arは $-SO_3R^b$ （但し、 R^b は炭素原子数４～２０の炭化水素基を示す。）で表される置換基を有する芳香族基（但し、 $n=0$ の場合には、Arはフェニル基を示す。）を示し、mは０～１０の整数、nは０～１０の整数を示し、 $m+n \geq 1$ であり、kは１～４の整数を示す。）。

【００１８】

（４） 上記一般式（１'）で表される繰り返し構成単位０．５～１００モル％と、下記一般式（A'）で表される繰り返し構成単位０～９９．５モル％とからなることを特徴とする上記（３）に記載のポリアリーレン；

【００１９】

【化６】



【００２０】

（式中、 $R^1 \sim R^8$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリール基からなる群より選ばれた少なくとも１種の原子または基を示し、Wは２価の電子吸引性基を示し、Tは２価の有機基を示し、pは０または正の整数を示す。）

（５） 上記（３）または（４）に記載のポリアリーレンを加水分解して得られることを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレン。

【００２１】

（６） 上記（１）に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体を少なくとも含む芳香族化合物をカップリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解することを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法。

【００２２】

（７） 上記（５）に記載のスルホン酸基を有するポリアリーレンからなることを特徴とする高分子固体電解質。

【００２３】

（８） 上記（７）に記載の高分子固体電解質を含んでなることを特徴とする燃料電池用プロトン伝導膜。

【００２４】

【発明の実施形態】

以下、本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質およびプロトン伝導膜について具体的に説明する。

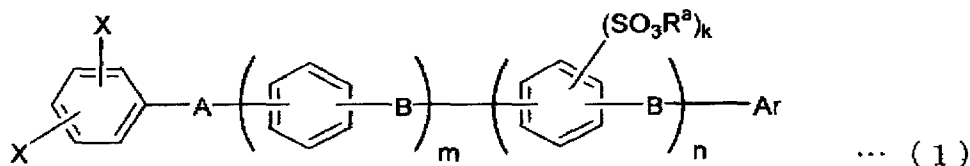
【0025】

(芳香族スルホン酸エステル誘導体)

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体は、下記一般式(1)で表される。

【0026】

【化7】



10

【0027】

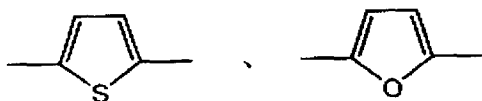
式中、Xはフッ素を除くハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素)、 $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$ および $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示す。

Aは2価の有機基、Bは2価の有機基または直接結合を示し、2価の有機基としては、例えば $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (ここで、pは1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ などの電子吸引性基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ および下記式

20

【0028】

【化8】



30

【0029】

で表される基などの電子供与性基などが挙げられる。

本発明では、Aが電子吸引性基であり、Bが電子供与基であることが好ましい。

【0030】

なお、電子吸引性基とは、ハメット(Hammett)置換基常数がフェニル基のm位の場合、0.06以上、p位の場合、0.01以上の値となる基をいう。

【0031】

R^a は炭素原子数4~20の炭化水素基を示し、具体的にはtert-ブチル基、isobutyl基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、2-エチルヘキシル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基、テトラヒドロフルフリル基、2-メチルブチル基、3,3-ジメチル-2,4-ジオキソランメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基などの直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基、脂環式炭化水素基、5員の複素環を有する炭化水素基などが挙げられる。これらのうちn-ブチル基、ネオペンチル基、テトラヒドロフルフリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基が好ましく、さらにはネオペンチル基が好ましい。

40

【0032】

50

A r は $-SO_3R^b$ で表される置換基を芳香族基（但し、 $n=0$ の場合には、A r はフェニル基を示す。）を示し、芳香族基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などが挙げられる。これらの基のうち、フェニル基、ナフチル基が最も好ましい。

【0033】

置換基 $-SO_3R^b$ は、芳香族基に1個または2個以上置換しており、置換基 $-SO_3R^b$ が2個以上置換している場合には、これらの置換基は互いに同一でも異なってもよい。

【0034】

ここで、 R^b は炭素原子数4～20の炭化水素基を示し、具体的には上記炭素原子数4～20の炭化水素基などが挙げられる。これらのうちn-ブチル基、ネオペンチル基、テトラヒドロフルフリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基が好ましく、さらにはネオペンチル基が好ましい。

10

【0035】

mは0～10、好ましくは0～2の整数、nは0～10、好ましくは0～2の整数を示し、 $m+n \geq 1$ である。

【0036】

kは1～4の整数を示す。

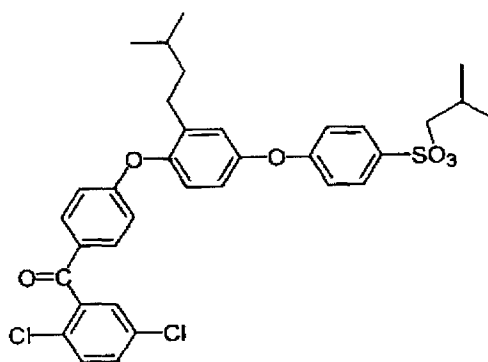
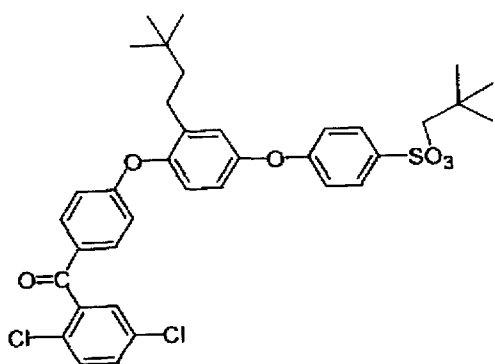
【0037】

上記一般式(1)で表される本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体としては、以下のような化合物が挙げられる。

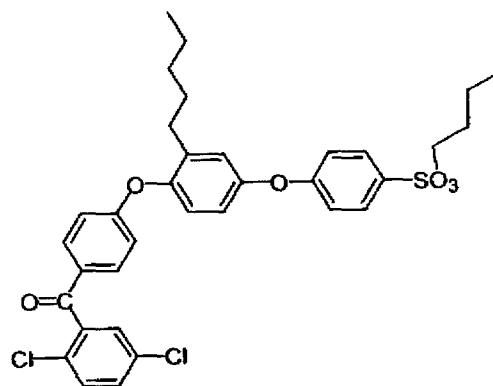
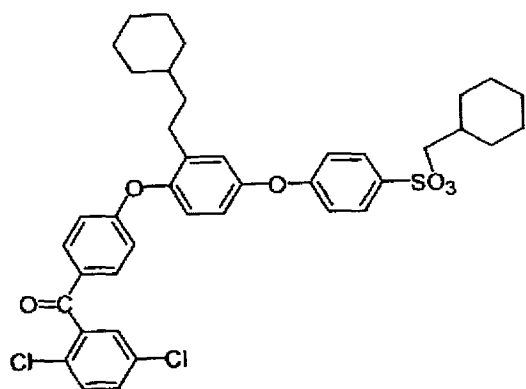
20

【0038】

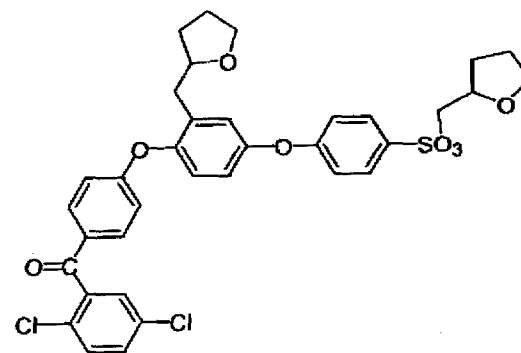
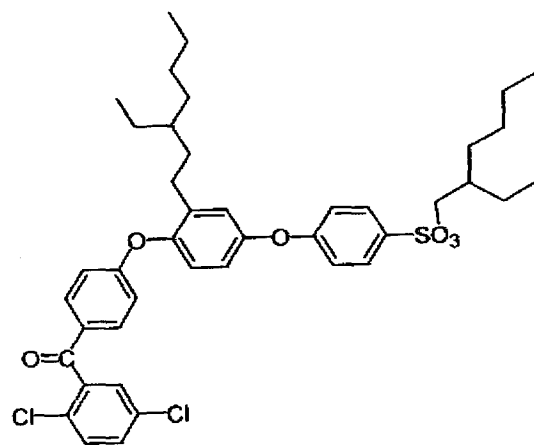
【化9】



10



20

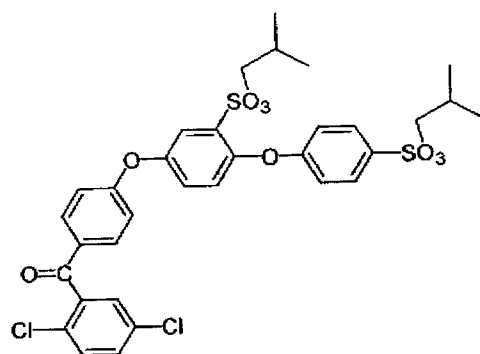
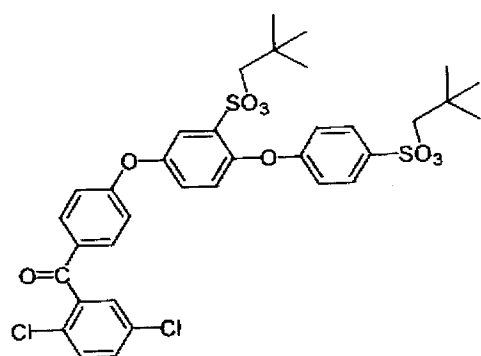


30

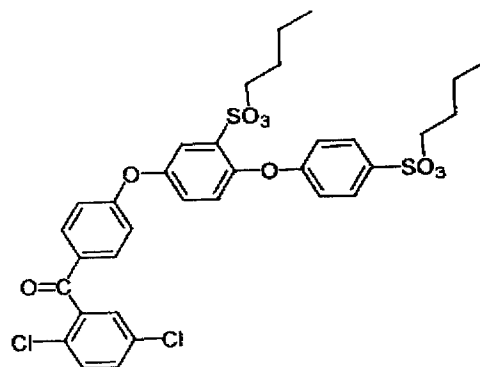
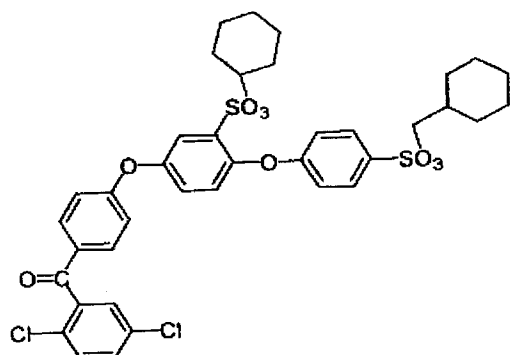
【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】

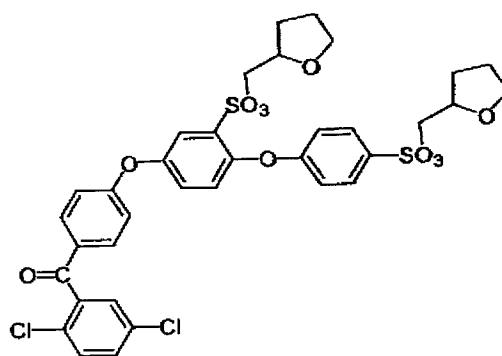
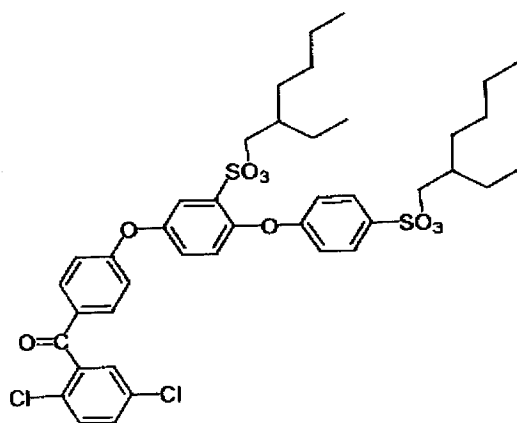
40



10



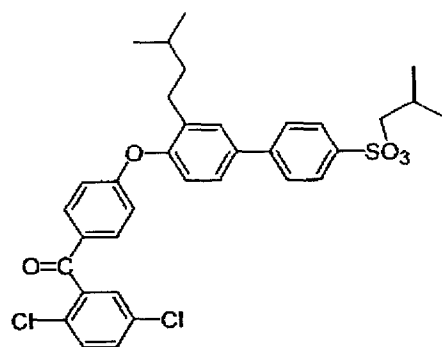
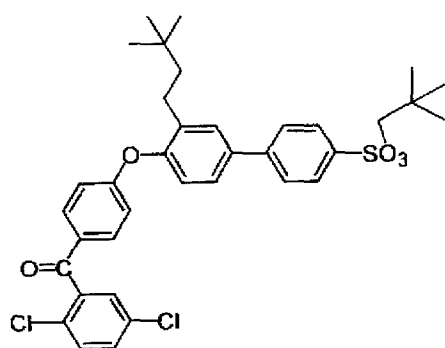
20



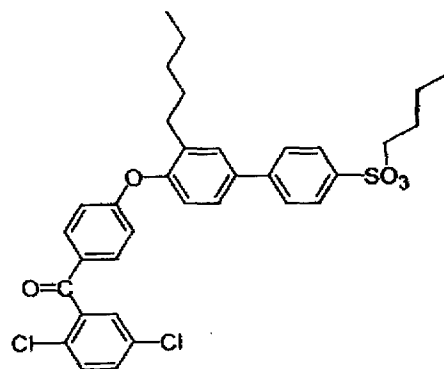
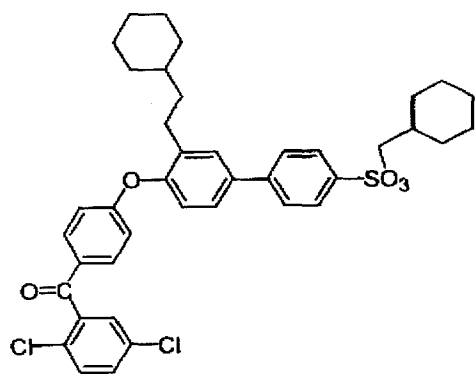
30

【 0 0 4 0 】

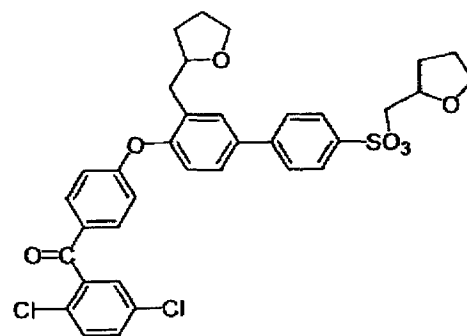
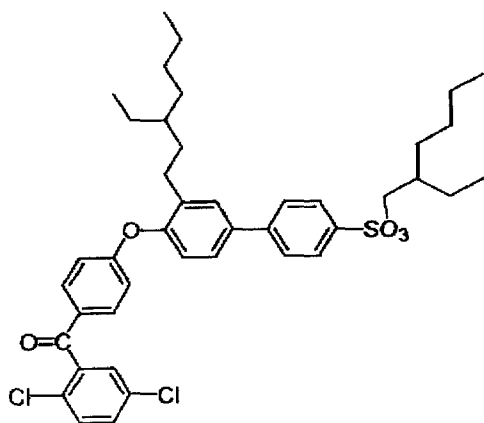
【 化 1 1 】



10



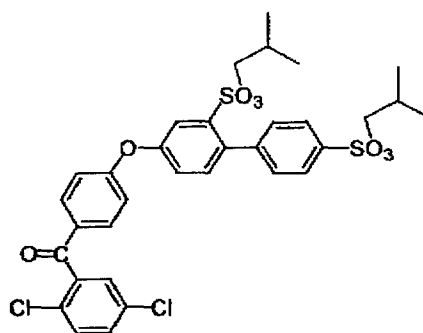
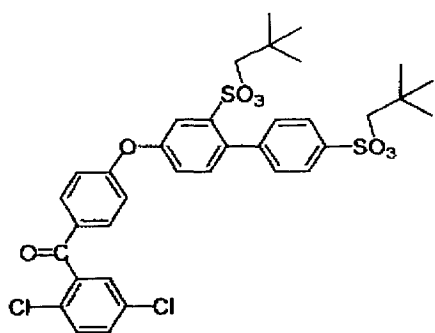
20



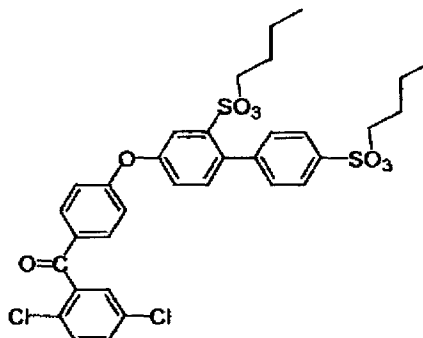
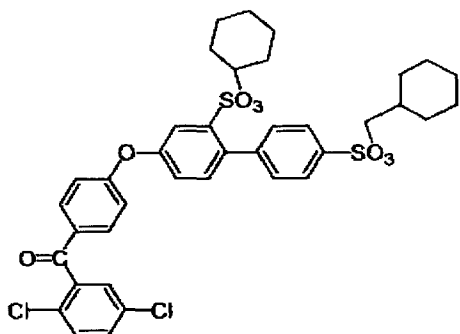
30

【 0 0 4 1 】

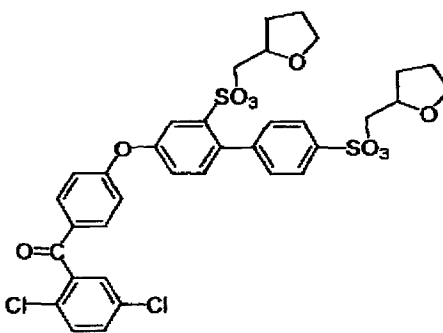
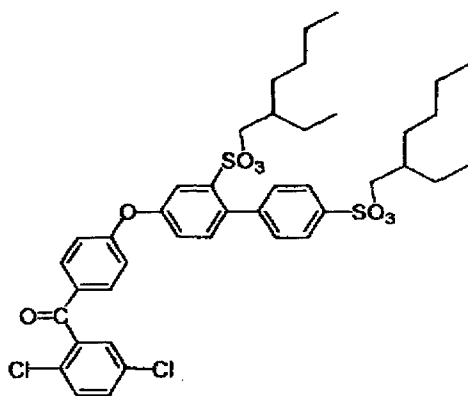
【 化 1 2 】



10



20



30

【0042】

これらの芳香族スルホン酸エステル誘導体中のエステル基は1級のアルコール由来で、 β 炭素が3級または4級炭素であることが、重合工程中の安定性に優れ、脱エステル化によるスルホン酸の生成に起因する重合阻害や架橋を引き起こさない点で好ましく、さらには、これらのエステル基は1級アルコール由来で β 位が4級炭素であることが好ましい。

【0043】

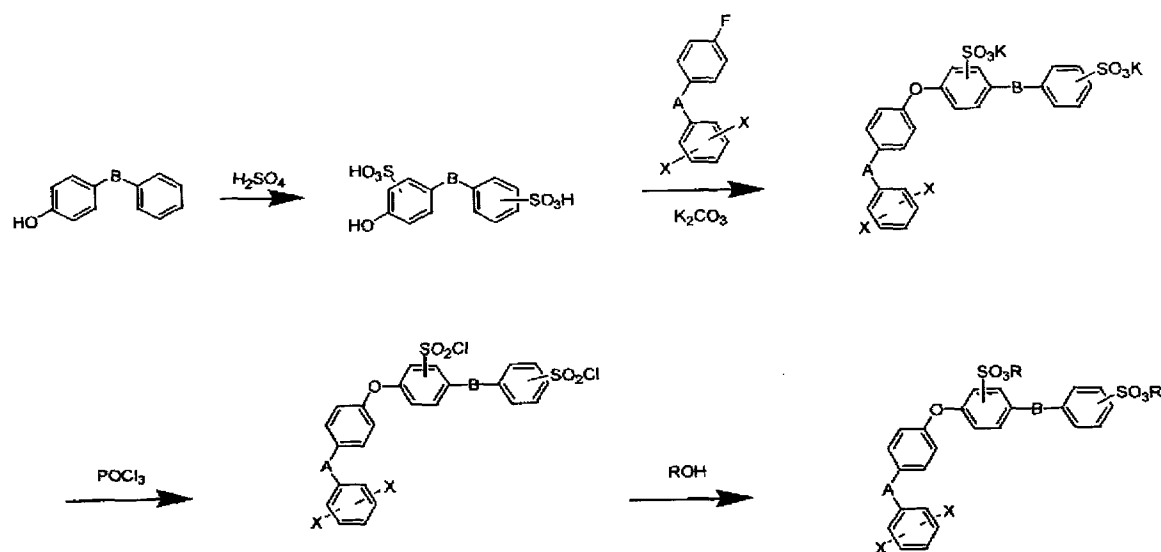
(芳香族スルホン酸エステル誘導体の合成法)

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体は、例えば以下のような方法で合成することができる。

【0044】

【化13】

40



10

【0045】

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体は、例えば以下のような方法で合成することができる。

20

(1) スルホン化

例えば、4-フェノキシフェノールを濃硫酸中、室温で3時間反応させるとジスルホン化物が得られる。4-フェニルフェノールや4-(4-フェノキシ)フェノキシフェノールを用いても、同様な方法により対応するスルホン化物を得ることができる。また濃硫酸の代わりに、無水硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸などのスルホン化剤、あるいはこれらとジオキサン、酢酸等との錯体を用いてスルホン化してもよい。用いるスルホン化剤や反応温度によって、導入されるスルホン酸基の位置や数を制御することができる。このものを単離する場合には、フリーのスルホン酸の形であっても、アルカリ水溶液中で中和して、カリウム塩やナトリウム塩などのスルホン酸塩としてもよい。

【0046】

30

(2) エーテル化

例えば、2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノンと4-フェノキシフェノールのジスルホン化物を炭酸カリウムの存在下で求核置換反応させる。溶媒としてはN,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒を用いることができる。またトルエン等の水と共沸する溶媒を用いて、反応初期に生成する水を系外に除去すると、反応を円滑に進めることができる。反応温度は100℃～溶媒の沸点までの範囲であることが好ましい。2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノンを用いた場合には、クロロ基よりも反応性の高いフルオロ基が選択的に反応し、エーテル化される。

【0047】

40

(3) スルホン酸クロリド化

例えば、上記の反応で得られる、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノンのジスルホン化物のカリウム塩を、アセトニトリル等の不活性溶媒中、塩化ホスホリル、塩化チオニルなどと反応させるとスルホン酸塩をスルホン酸クロリドに変換することができる。

【0048】

(4) エステル化

例えば、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノンのジスルホンクロリドを炭素数4以上の各種アルコールと、ピリジン等の塩基性溶媒中で反応させると本発明の芳香族スルホン酸エステル誘導体を得ることができる。

50

【 0 0 4 9 】

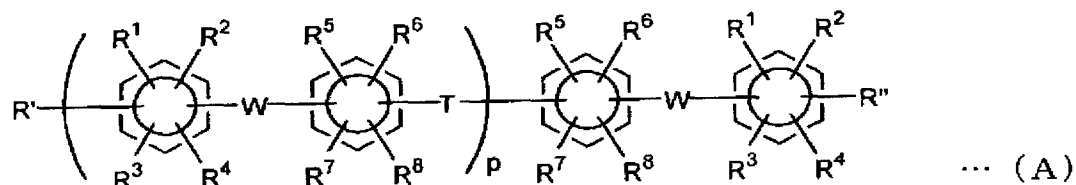
(スルホン酸基を有するポリアリーレン)

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマーを単独で重合するか、または上記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、他の芳香族モノマー、好ましくは下記一般式(A)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種のモノマーとを共重合して得られるポリアリーレンを加水分解したものである。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 4 】

10



【 0 0 5 1 】

上記一般式(A)中、R' および R'' は互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子を除くハロゲン原子または -OSO₂Z (ここで、Z はアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。) で表される基を示す。

20

【 0 0 5 2 】

Z が示すアルキル基としてはメチル基、エチル基などが挙げられ、フッ素置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニル基、p-トリル基などが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

R¹ ~ R⁸ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基およびアリール基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。

【 0 0 5 4 】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基などが好ましい。

フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが好ましい。

アリール基としては、プロペニル基などが挙げられ、

アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。

30

【 0 0 5 5 】

W は2価の電子吸引性基を示し、電子吸引性基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

40

【 0 0 5 6 】

T は2価の有機基であって、電子吸引性基であっても電子供与性基であってもよい。電子吸引性基および電子供与性基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

p は0または正の整数であり、上限は通常100、好ましくは80である。

【 0 0 5 8 】

上記一般式(A)で表される化合物として具体的には、p=0の場合、例えば4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンズアニリド、ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、2,2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-

50

クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子の少なくとも1つ以上が3位に置換した化合物などが挙げられる。

【0059】

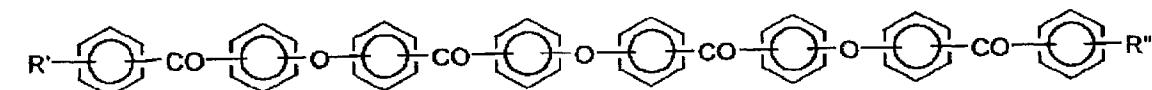
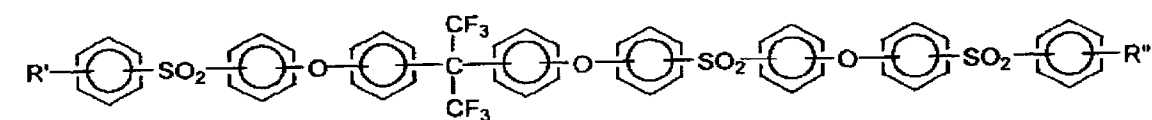
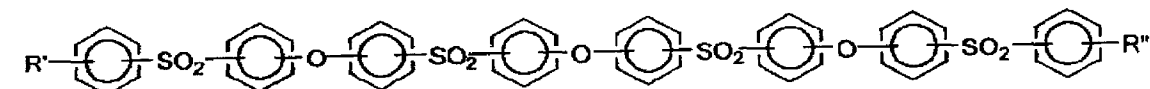
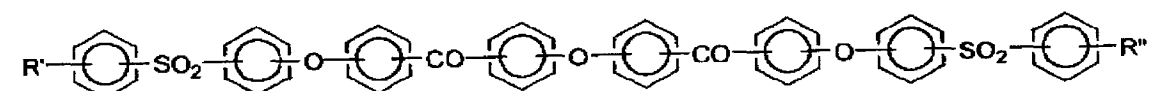
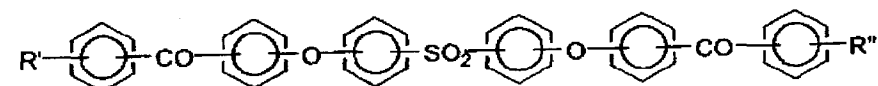
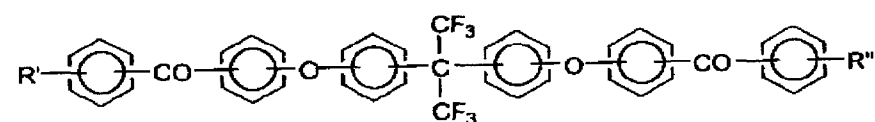
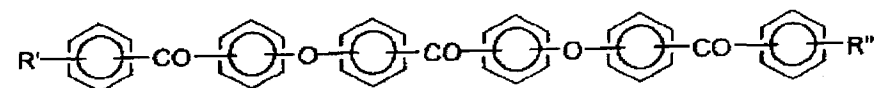
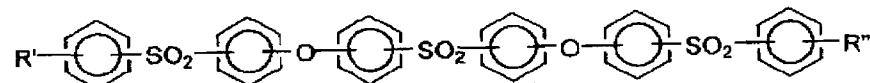
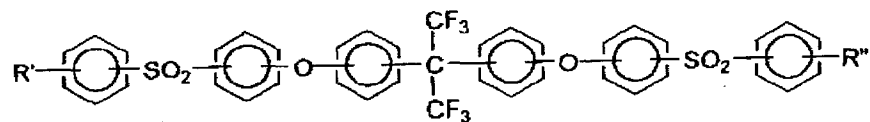
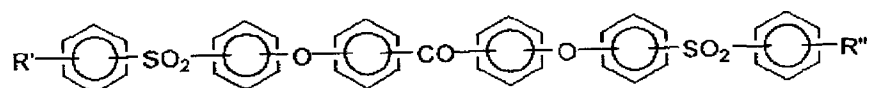
また $p = 1$ の場合、上記一般式 (A) で表される具体的な化合物としては、例えば4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子が3位に置換した化合物、さらにこれらの化合物においてジフェニルエーテルの4位に置換した基の少なくとも1つが3位に置換した化合物などが挙げられる。

【0060】

さらに上記一般式 (A) で表される化合物としては、2, 2'-ビス[4-{4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ}フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-{4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ}フェニル]スルホン、および下記式で表される化合物が挙げられる。

【0061】

【化15】



【0062】

上記一般式(A)で表される化合物は、例えば以下に示す方法で合成することができる。

【0063】

まず電子吸引性基で連結されたビスフェノールを対応するビスフェノールのアルカリ金属塩とするために、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイドなどの誘電率の高い極性溶媒中でリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを加える。

【0064】

通常、アルカリ金属はフェノールの水酸基に対し、過剰気味で反応させ、通常、1.1~2倍当量を使用する。好ましくは、1.2~1.5倍当量の使用である。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジオ

10

20

30

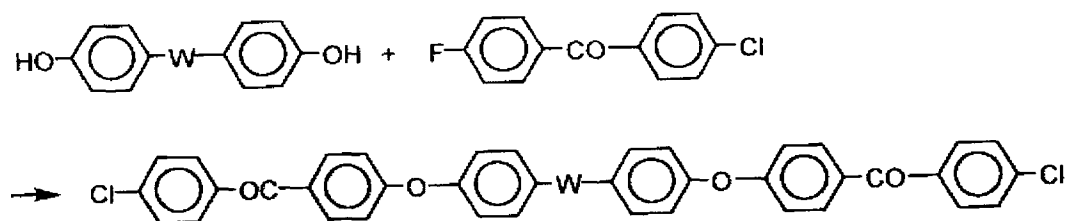
40

50

キサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールなどの水と共沸する溶媒を共存させて、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル、2, 5-ジフルオロベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させる。反応性から言えば、フッ素化合物が好ましいが、次の芳香族カップリング反応を考慮した場合、末端が塩素原子となるように芳香族求核置換反応を組み立てる必要がある。活性芳香族ジハライドはビスフェノールに対し、2~4倍モル、好ましくは2.2~2.8倍モルの使用である。芳香族求核置換反応の前に予め、ビスフェノールのアルカリ金属塩としていてもよい。反応温度は60℃~300℃で、好ましくは80℃~250℃の範囲である。反応時間は15分~100時間、好ましくは1時間~24時間の範囲である。最も好ましい方法としては、下記式で示される活性芳香族ジハライドとして反応性の異なるハロゲン原子を一個ずつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、フッ素原子が優先してフェノキシドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。

【0065】

【化16】



【0066】

(式中、Wは一般式(A)に関して定義した通りである。)

または特開平2-159号公報に記載のように求核置換反応と親電子置換反応を組み合わせ、目的の電子吸引性基、電子供与性基からなる屈曲性化合物の合成方法がある。

【0067】

具体的には電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライド、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホンをフェノールとで求核置換反応させてビスフェノキシ置換体とする。次いで、この置換体を例えば、4-クロロ安息香酸クロリドとのフリーデルクラフト反応から目的の化合物を得る。ここで用いる電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライドは上記で例示した化合物が適用できる。フェノール化合物は置換されていてもよいが、耐熱性や屈曲性の観点から、無置換化合物が好ましい。なお、フェノールの置換反応にはアルカリ金属塩とするのが、好ましく、使用可能なアルカリ金属化合物は上記に例示した化合物を使用できる。使用量はフェノール1モルに対し、1.2~2倍モルである。反応に際し、上述した極性溶媒や水との共沸溶媒を用いることができる。ビスフェノキシ化合物を塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化亜鉛などのルイス酸のフリーデルクラフト反応の活性化剤存在下に、アシル化剤として、クロロ安息香酸クロリドを反応させる。クロロ安息香酸クロリドはビスフェノキシ化合物に対し、2~4倍モル、好ましくは2.2~3倍モルの使用である。フリーデルクラフト活性化剤は、アシル化剤のクロロ安息香酸などの活性ハライド化合物1モルに対し、1.1~2倍当量使用する。反応時間は15分~10時間の範囲で、反応温度は-20℃から80℃の範囲である。使用溶媒は、フリーデルクラフト反応に不活性な、クロロベンゼンやニトロベンゼンなどを用いることができる。

【0068】

また、一般式(A)において、pが2以上である化合物は、例えば、一般式(A)において電子供与性基Tであるエーテル性酸素の供給源となるビスフェノールと、電子吸引性基Wである、 $>C=O$ 、 $-SO_2-$ および $>C(CF_3)_2$ から選ばれる少なくとも1種の基とを組み合わせた化合物、具体的には2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノールのアルカリ金属塩と、過剰の4,4-ジクロロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホンなどの活性芳香族ハロゲン化合物との置換反応をN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホランなどの極性溶媒存在下で前記単量体の合成手法に順次重合して得られる。

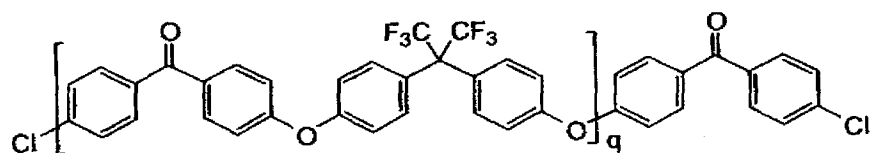
10

【0069】

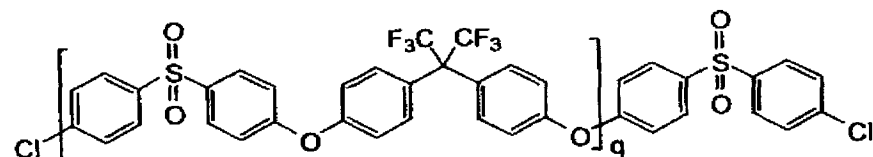
このような化合物の例示としては、下記式で表される化合物などを挙げることができる。

【0070】

【化17】

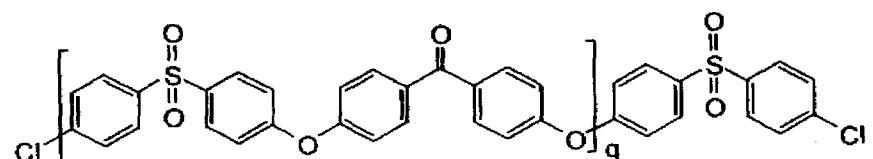


20

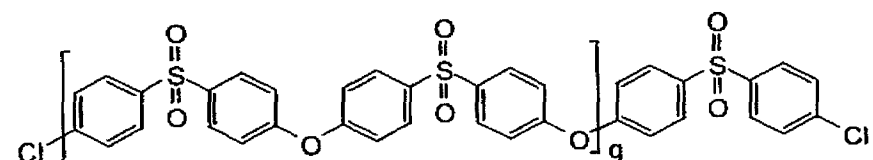


【0071】

【化18】



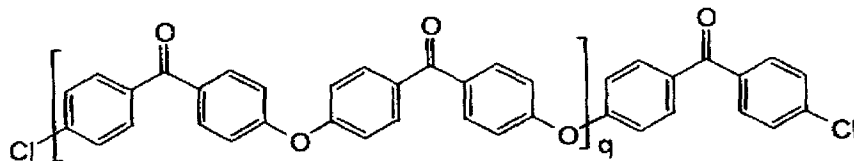
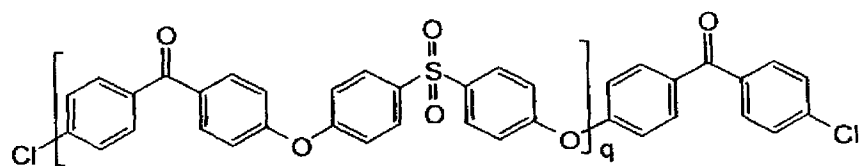
30



40

【0072】

【化19】



10

【0073】

上記において、 q は2以上の整数、好ましくは2～100の整数である。

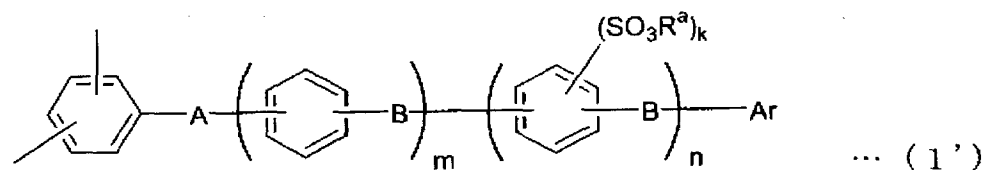
【0074】

本発明に係るポリアリーレンは、芳香族化合物から導かれる繰り返し構成単位からなり、少なくとも下記一般式(1')で表される繰り返し構成単位を含んでいる。

【0075】

【化20】

20



【0076】

式中、 A 、 B 、 R^a および Ar は、上記一般式(1)中の A 、 B 、 R^a および Ar と同様の基であり、 m 、 n および k は一般式(1)中の m 、 n および k と同様の数である。

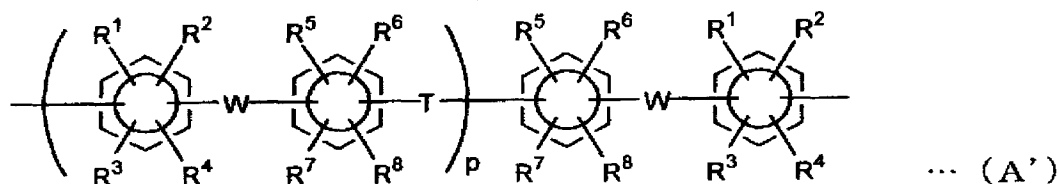
30

【0077】

本発明に係るポリアリーレンを構成する上記一般式(1')以外の繰り返し構成単位は例えば下記一般式(A')で表される。

【0078】

【化21】



40

【0079】

式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 W および T は、上記一般式(A)中の $R^1 \sim R^8$ 、 W および T と同様の原子または基であり、 p は上記一般式(A)中の p と同様の数である。

【0080】

本発明に係るポリアリーレン中の上記一般式(1')で表される繰り返し構成単位の含有割合は、特に限定されないが、好ましくは0.5～100モル%、より好ましくは10～99.999モル%である。また、本発明に係るポリアリーレン中の上記一般式(A')で表される繰り返し構成単位の含有割合は、好ましくは0～99.5モル%、より好まし

50

くは0.001～90モル%である。

【0081】

(ポリアリーレンの合成)

本発明に係るポリアリーレンは、上記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマーを触媒の存在下に反応させるか、または上記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマー0.5～100モル%、より好ましくは10～99.999モル%と、他の芳香族モノマー、好ましくは上記一般式(A)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種のモノマー0～99.5モル%、好ましくは0.001～90モル%とを触媒の存在下に反応させることにより得られる。このとき使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、▲1▼遷移金属塩および配位子となる化合物(以下、「配位子成分」という。)、または配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)、ならびに▲2▼還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

10

【0082】

ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物；塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物；塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物；塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

20

【0083】

また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられる。これらのうち、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

【0084】

さらに、配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられる。これらのうち、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好ましい。

30

【0085】

上記触媒系に使用することができる還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどが挙げられる。これらのうち、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

40

【0086】

また、上記触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物；フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられる。これらのうち、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0087】

50

各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0088】

触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となることがあり、一方、100モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0089】

また、還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が十分に進行しないことがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

【0090】

さらに、「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であることがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

【0091】

使用することのできる重合溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、γ-ブチロラクトム、ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素などが挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

【0092】

重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0093】

また、重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～120℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

【0094】

このようにして上記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマーを(共)重合させるか、または上記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、上記一般式(A)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種のモノマーとを共重合させることにより、ポリアリーレンを含む重合溶液が得られる。

【0095】

このようにして得られるポリアリーレンの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量で、1万～100万、好ましくは2万～80万である。

【0096】

(スルホン酸基を有するポリアリーレン)

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記ポリアリーレンを加水分解して、上記一般式(1')で表される繰り返し構成単位中のスルホン酸エステル基($-SO_3R^a$ 、 $-SO_3R^b$)をスルホン酸基($-SO_3H$)に転換することにより得ることができる。

【0097】

加水分解は、

10

20

30

40

50

(1) 少量の塩酸を含む過剰量の水またはアルコールに、上記ポリアリーレンを投入し、5分間以上攪拌する方法

(2) トリフルオロ酢酸中で上記ポリアリーレンを80～120℃程度の温度で5～10時間程度反応させる方法

(3) ポリアリーレン中のスルホン酸エステル基($-\text{SO}_3\text{R}^a$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^b$) 1モルに対して1～3倍モルのリチウムプロマイドを含む溶液、例えばN-メチルピロリドンなどの溶液中で上記ポリアリーレンを80～150℃程度の温度で3～10時間程度反応させた後、塩酸を添加する方法
などを挙げることができる。

【0098】

このようにして得られる、スルホン酸基を有するポリアリーレン中の、スルホン酸基量は、 $0.5 \sim 3 \text{ meq/g}$ 、好ましくは $0.8 \sim 2.8 \text{ meq/g}$ である。 0.5 meq/g 未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方 3 meq/g を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマー、もしくは、水溶性でなくとも熱水に可溶となってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

【0099】

上記のスルホン酸基量は、芳香族スルホン酸エステル誘導体と化合物(A)の使用割合、さらにモノマーの種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

【0100】

また、スルホン酸基を有するポリアリーレンの構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、 $1,230 \sim 1,250 \text{ cm}^{-1}$ のC-O-C吸収、 $1,640 \sim 1,660 \text{ cm}^{-1}$ のC=O吸収などにより確認でき、また、核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$)により、 $6.8 \sim 8.0 \text{ ppm}$ の芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0101】

本発明においては、ポリアリーレン中のスルホン酸エステル基($-\text{SO}_3\text{R}^a$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^b$)の90%以上が、スルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)に転換していることが好ましい。

【0102】

本発明に係る高分子固体電解質は、上述したようなスルホン酸基を有するポリアリーレンからなる。

【0103】

本発明の高分子固体電解質は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用プロトン伝導膜、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能である。

【0104】

(プロトン伝導膜)

本発明のプロトン伝導膜は、上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなり、スルホン酸基を有するポリアリーレンからプロトン伝導膜を調製する際には、上記スルホン酸基を有するポリアリーレン以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用してもよい。

【0105】

本発明では、スルホン酸基を有するポリアリーレンを、溶剤に溶解して溶液とした後、キャストイングにより、基体上に流延し、フィルム状に成形するキャストイング法などにより、フィルム状に成形することによりプロトン伝導膜を製造することができる。ここで、上記基体としては、通常の溶液キャストイング法に用いられる基体であれば特に限定されず、例えばプラスチック製、金属製などの基体が用いられ、好ましくは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどの熱可塑性樹脂からなる基体が用いられる。

【0106】

スルホン酸基を有するポリアリーレンを溶解する溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルア

10

20

30

40

50

セトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノンなどの非プロトン系極性溶剤が挙げられ、特に溶解性、溶液粘度の面から、N-メチル-2-ピロリドン（以下「NMP」ともいう。）が好ましい。非プロトン系極性溶剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0107】

またスルホン酸基を有するポリアリーレンを溶解させる溶媒として上記非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物も用いることができる。アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、i s o -プロピルアルコール、s e c -ブチルアルコール、t e r t -ブチルアルコールなどが挙げられ、特にメタノールが幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があり好ましい。アルコールは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

10

【0108】

なお、溶液粘度は、スルホン酸基を有するポリアリーレンの分子量や、ポリマー濃度にもよるが、通常、2,000~100,000 mPa・s、好ましくは3,000~50,000 mPa・sである。2,000 mPa・s未満では、成膜中の溶液の滞留性が悪く、基体から流れてしまうことがある。一方、100,000 mPa・sを超えると、粘度が高過ぎて、ダイからの押し出しができず、流延法によるフィルム化が困難となることがある。

【0109】

キャストリング溶剤として高沸点溶剤を使用した場合、上記のさまにして製膜したフィルム中には、溶剤が大量に残留する場合があるが、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬することにより、未乾燥フィルム中の溶剤を水と置換することができ、得られるフィルム中の残留溶剤量を低減させることができる。

20

【0110】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際は、枚葉を水に浸漬するバッチ方式であっても良いし、通常得られる基板フィルム（例えば、PET）上に成膜された状態の積層フィルムのまま、または基板から分離した膜を水に浸漬させて、巻き取っていく連続方法でも適用できる。

【0111】

バッチ方式の場合は、処理フィルムを枠にはめるなどの方式が処理されたフィルムの表面の皺形成が抑制されるので好都合である。

30

【0112】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際には、未乾燥フィルム1重量部に対し、水が10重量部以上、好ましくは30重量部以上の接触比となるようにすることがよい。得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量をできるだけ少なくするためには、できるだけ大きな接触比を維持するのがよい。また、浸漬に使用する水を交換したり、オーバーフローさせたりして、常に水中の有機溶媒濃度を一定濃度以下に維持しておくことも、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量の低減に有効である。プロトン伝導膜中に残存する有機溶媒量の面内分布を小さく抑えるためには、水中の有機溶媒濃度を攪拌等によって均質化させることは効果がある。

40

【0113】

このような方法により得られるプロトン伝導膜は、その乾燥膜厚が、通常10~100 μ m、好ましくは20~80 μ mである。

【0114】

また、本発明においては、上記ポリアリーレンを加水分解することなく、上述したような方法でフィルム状に成形した後、上記と同様の方法で加水分解することによりスルホン酸基を有するポリアリーレンからなるプロトン伝導膜を製造することもできる。

【0115】

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンは、上記のようなスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法に用いられる。

50

【0116】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0117】

実施例において、プロトン伝導度、引張強度特性、熱水耐性、フェントン試薬耐性、熱分解開始温度は以下のようにして求めた。

【0118】

〈プロトン伝導度の測定〉

交流抵抗は、5 mm 幅の短冊状にカットしたフィルムの表面に、白金線 ($\phi = 0.5 \text{ mm}$) を押し当て、恒温恒湿装置中に試料を保持し、白金線間の交流インピーダンス測定から求めた。すなわち、85℃、相対湿度90%の環境下で交流10 kHzにおけるインピーダンスを測定した。抵抗測定装置として、(株)NF回路設計ブロック製のケミカルインピーダンス測定システムを用い、恒温恒湿装置には、(株)ヤマト科学製のJW241を使用した。白金線は、5 mm 間隔に5本押し当てて、線間距離を5～20 mmに変化させ、交流抵抗を測定した。線間距離と抵抗の勾配から、膜の比抵抗を算出し、比抵抗の逆数から交流インピーダンスを算出し、このインピーダンスから、プロトン伝導率を算出した。

【0119】

比抵抗 $R (\Omega \cdot \text{cm}) = 0.5 (\text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \times \text{抵抗線間勾配} (\Omega / \text{cm})$ 20

〈引張強度特性〉

3 mm × 65 mm の短冊形にカットしたフィルム試験片を作製し、引張試験機を用いて、弾性率、破断強度、伸びを測定した。

【0120】

〈熱水耐性試験〉

フィルムを2.0 cm × 3.0 cm にカットし秤量して、試験用のテストピースとする。このフィルムを、ポリカーボネート製の250 ml 瓶に入れ、そこに約100 ml の蒸留水を加え、プレッシャークッカー試験機 (HIRAYAMA MFS CORP 製 PC-242HS) を用いて、120℃で24時間加温する。試験終了後、各フィルムを熱水中から取り出し、軽く表面の水をキムワイプで拭き取り、含水時の重量を秤量し、含水率を求める。また、そのフィルムの寸法を測定し、膨潤率を求める。さらに、この膜を真空乾燥機で5時間乾燥し、水を留去して、熱水試験後の重量を秤量し、重量残存率を求める。

【0121】

〈フェントン試薬耐性試験〉

フィルムを、3.0 cm × 4.0 cm にカットし秤量して、試験用のテストピースとし、テストピース1枚あたり200 ml の蒸留水に48時間浸漬し、膜中の残留溶媒を溶出させる。その際、蒸留水を2回交換する。水浸漬後、濾紙でフィルムを挟んで表面の水を吸い取り、一晚風乾し秤量する。

【0122】

市販の30%過酸化水素水を3%になるよう蒸留水で希釈し、これに溶液中 $\text{Fe}(\text{II})$ イオンが20 ppm となるよう第一硫酸鉄・七水和物を添加し、溶解させ、フェントン試薬を調整する。この溶液を、250 ml ポリ瓶に200 ml 注ぎ、45℃で一定となるようウォーターバスを用いて加温する。溶液が45℃になったのを確認した後、各フィルムを入れて26時間加温する。26時間後、溶液中から固形物を取り出し、一晚風乾して秤量し、重量残存率を求める。

【0123】

〈熱分解温度〉

TGA (窒素下、20℃/分の昇温速度) により測定されたスルホン化ポリマーの分解温度を熱分解温度とした。

10

20

30

40

50

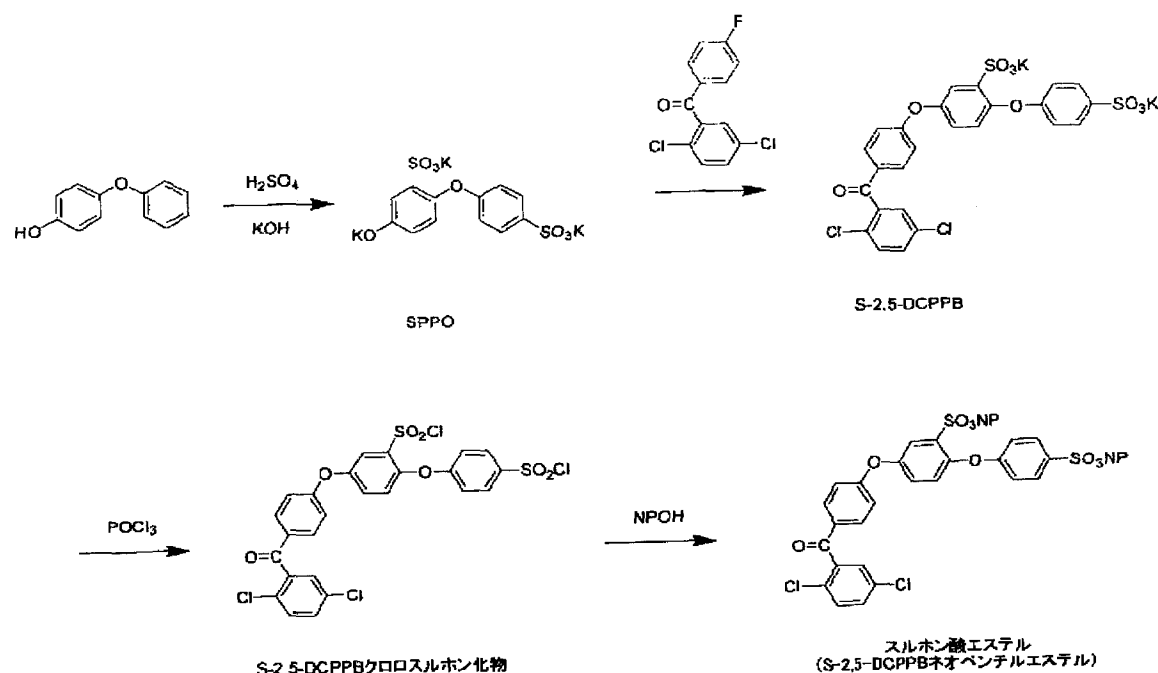
【 0 1 2 4 】

【実施例 1】

1. スルホン酸エステルの合成

【 0 1 2 5 】

【化 2 2】



10

20

【 0 1 2 6 】

上記式中、NPはネオペンチル基を示す。

(1) フェノキシフェノールのジスルホン化物 (SPPO) の合成

撹拌羽根、温度計、窒素導入管を取り付けた容量1 Lの3口フラスコに4-フェノキシフェノール 370 g (0.69 mol) を入れ、濃硫酸 740 mLを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で3時間撹拌した。反応終了後、水200 mLで希釈し、KOH水溶液 (KOH 1.5 kg / 水 750 mL) で中和した。析出した固体をろ過、アセトンで洗浄し、1709 gの白色粉末を得た。ここには、フェノキシフェノールジスルホン化物カリウム塩 (SPPO) と水酸化カリウムが含まれる。このものの、NMRスペクトルを図1に示す。

30

(2) 2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノンジスルホン化物 (S-2,5-DCPPB) の合成

撹拌羽根、温度計、窒素導入管を取り付けた容量1 Lの3口フラスコにSPPO 43.7 g (0.31 mol)、2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノン 43.14 g (0.10 mol)、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド (TBAB) 2.6 g (8 mmol)、ジメチルスルホキシド 200 mLを入れ、窒素雰囲気下、160℃で撹拌した。SPPO 30 g (65 mmol) とTBAB 1.0 g (3 mmol) を適宜追加し、反応を続けた。30時間後、塩をろ過したあと、ろ液をアセトン (4.5 L) 中に注いだ。析出した固体をろ過、アセトン (1~1.5 L) で4~5回洗浄した。真空乾燥し、81 gのS-2,5-DCPPB (収率70%) を得た。NMRスペクトルを図2に示す。

40

(3) S-2,5-DCPPBクロルスルホン化物の合成

撹拌羽根、温度計、窒素導入管を取り付けた容量1 Lの3口フラスコにS-2,5-DCPPB 146.5 g (0.22 mol)、アセトニトリル 650 mLをとり、70℃で撹拌した。塩化ホスホリル 220 gを15分かけて滴下した後、5時間撹拌した。反

50

応終了後、氷水（1.3 kg）に滴下し、トルエン 2.5 Lで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開溶媒：トルエン）により残存する無機塩を取り除いた後、トルエン／ヘキサンから再結晶を行い、71 gの目的物（収率52%）を得た。NMRスペクトルを図3に示す。

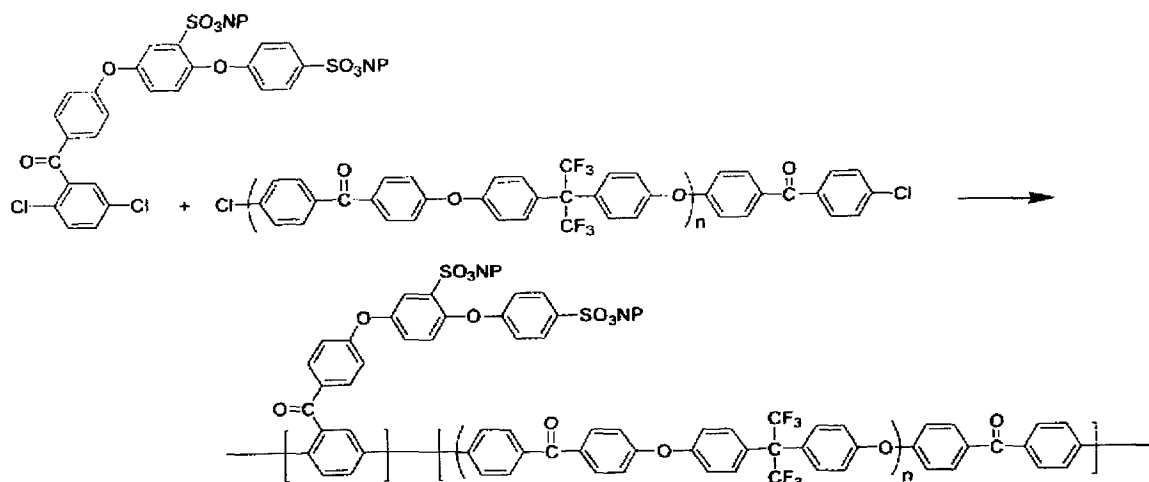
（4）S-2, 5-DCPPBネオペンチルエステルの合成

攪拌羽根、温度計、窒素導入管を取り付けた容量1 Lの3口フラスコに、S-2, 5-DCPPBクロロスルホニル化物 59.5 g（94 mmol）、ピリジン 400 mLをとり、氷浴中で冷却した。ここにネオペンチルアルコール 20.5 g（233 mmol）を加え攪拌した。この後、氷浴を外し室温で5時間攪拌した。析出したピリジン塩をろ過により取り除き、トルエン／酢酸エチル（600 mL／600 mL）で抽出した。抽出溶液を塩酸水溶液（濃塩酸300 mL／水300 mL）で数回洗浄し、次に5%炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で数回洗浄した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開溶媒：トルエン）で分取し、36 gのS-2, 5-DCPPBネオペンチルエステルを得た。IRスペクトルを図4に、NMRスペクトルを図5に示す。

2. ポリアリーレンの合成

【0127】

【化23】



【0128】

上記式中、NPはネオペンチル基を示す。

【0129】

攪拌羽根、温度計、窒素導入管を取り付けた容量500 mLの3口フラスコに、スルホン酸エステル 21.4 g（29 mmol）、数平均分子量11,000の4,4'-ジクロロベンゾフェノン・2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン重縮合物 9.90 g（0.9 mmol）、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルジクロリド 0.59 g（0.9 mmol）、ヨウ化ナトリウム 0.13 g（0.9 mmol）、トリフェニルホスフィン 3.15 g（12 mmol）、亜鉛 4.71 g（72 mmol）を秤取った。2時間真空乾燥した後、乾燥窒素で置換し、脱水したジメチルアセトアミド73 mLを加え、重合を開始した。

【0130】

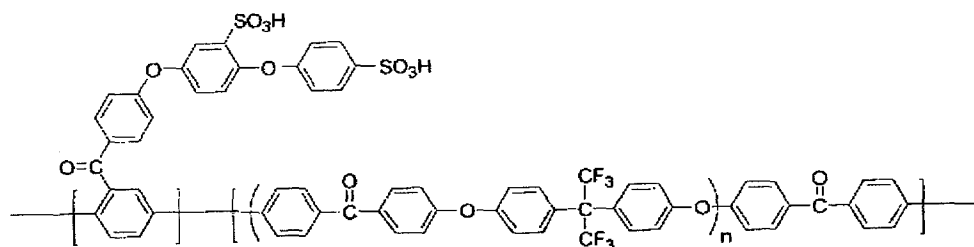
反応温度が90℃を超えないように制御しながら、3時間重合を続けた。次にテトラヒドロフラン 80 mLを加えて重合溶液を希釈し、メタノール／濃塩酸溶液（メタノール2.7 L／濃塩酸0.3 L）に注いだ。沈殿した生成物をろ過、メタノール洗浄後、風乾した。乾燥した重合体をテトラヒドロフランに溶解させ、不溶分ろ過で取り除いたあと、3.5 Lのメタノールに再沈殿させた。重合体をろ過、真空乾燥することにより23.5 gのポリアリーレンを得た（収率80%）。GPCで求めた生成物の数平均分子量は61,

000、重量平均分子量は278,000であった。

3. スルホン化ポリアリーレンの合成

【0131】

【化24】



10

【0132】

攪拌羽根、温度計、窒素導入管を取り付けた容量300mLの3口フラスコに、ポリアリーレン 23.5g、臭化リチウム6.34g (73mmol) をとり、120℃で7時間攪拌した。反応溶液をアセトンに注ぎ重合体を凝固させた。得られた固体を蒸留水/濃塩酸溶液 (3.0L/0.37L) で2度処理した後、蒸留水でpHが中性になるまで洗浄した。70℃で12時間乾燥し、スルホン化ポリアリーレンを19.9g得た。GPC (ポリスチレン換算) で求めた生成物の数平均分子量は78,000、重量平均分子量は230,000であった。このポリマーのイオン交換容量は2.19meq/gであった。N-メチルピロリドン溶液からキャスト法により膜厚40μmのフィルムを作製した。

20

4. 特性評価

得られたフィルムについて特性評価を行った。結果を表1にまとめた。

【0133】

【表1】

表 1

評価項目	単位	
プロトン伝導度 (85℃, 90%RH)	S/cm	0.25
弾性率	Gpa	3.5
破断強度	Mpa	84
伸び	%	46
熱水耐性 (120℃, 100h)	重量保持率, %	100
フェントン試薬耐性 (3% H_2O_2 , 20ppm Fe^{2+} , 45℃, 20h)	重量保持率, %	100
熱分解開始温度	℃	240

30

40

【0134】

【発明の効果】

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法は、ポリアリーレンを、スルホン酸基を有するポリアリーレンとする際にスルホン化剤が用いられないため安全性が高く、ポリマーを回収する際の処理の負荷が小さい。また、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが容易である。

【0135】

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンは、上記のようなスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法に用いられる。

50

【 0 1 3 6 】

本発明に係るプロトン伝導膜は、プロトン伝導性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例で製造したフェノキシフェノールのジスルホン化物の NMR スペクトルである。

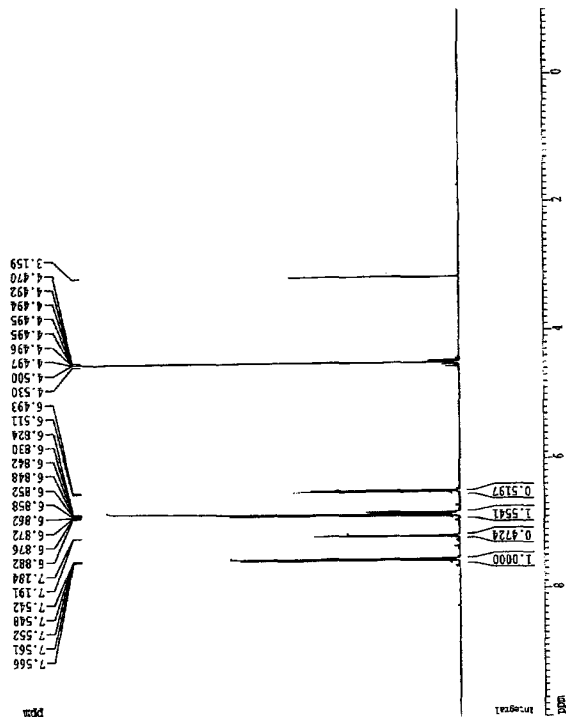
【図 2】 実施例で製造した 2, 5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノンジスルホン化物の NMR スペクトルである。

【図 3】 実施例で製造した S-2, 5-DCPPB クロロスルホン化物の NMR スペクトルである。

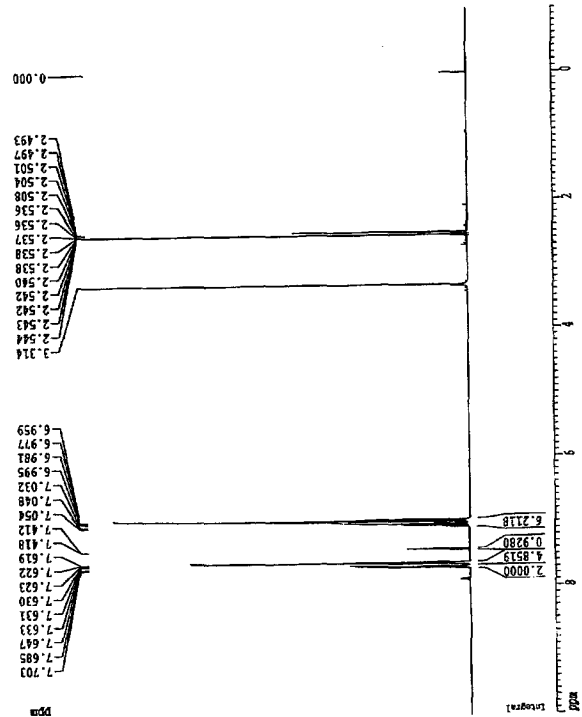
【図 4】 実施例で製造した S-2, 5-DCPPB ネオペンチルエステルの IR スペクトル 10

である。
【図 5】 実施例で製造した S-2, 5-DCPPB ネオペンチルエステルの NMR スペクトルである。

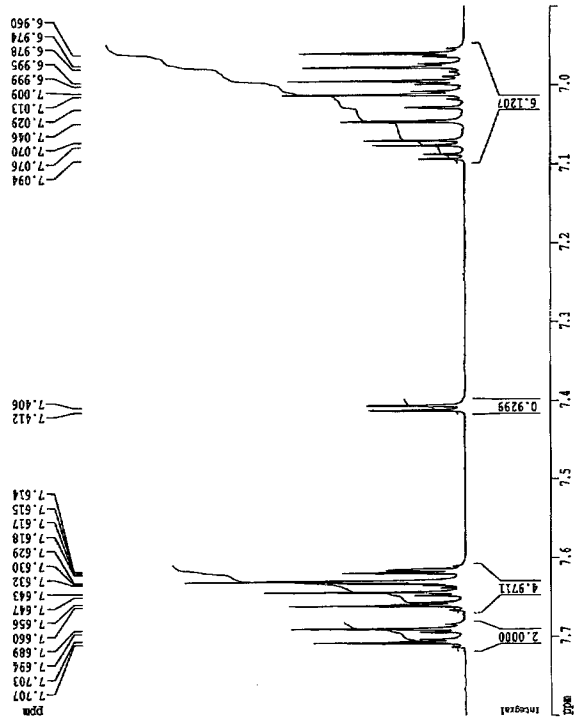
【 図 1 】



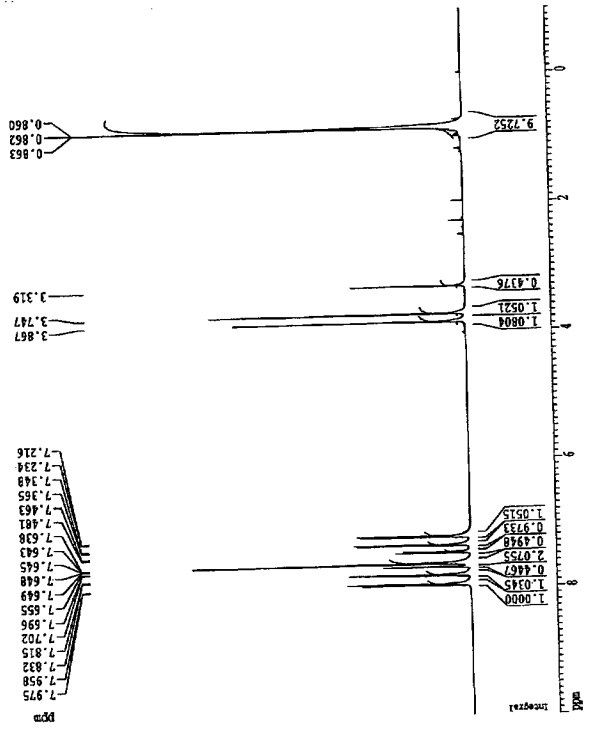
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 門田 敏明

東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 ロジャンスキー イーゴリ

東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB46

4J032 CA14 CB01 CD02 CG01

5H026 AA06 BB10 CX05 EE18

【要約の続き】

芳香族化合物をカップリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解する。

【選択図】 なし